

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



**TESIS DOCTORAL**

# **Cinética de la fluoración de tetrafluoruro de uranio en lecho fluidizado**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**José Corella Tudanca**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DOCTORADO EN QUIMICA INDUSTRIAL

---

T1  
56.0  
COR

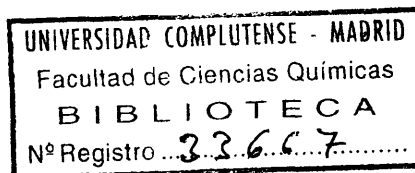


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326700099

# CINETICA DE LA FLUORACION DE TETRAFLUORURO DE URANIO EN LECHO FLUIDIZADO



b25135739  
i 37651250

Trabajo que para optar al grado  
de Doctor en Química Industrial  
presenta el Licenciado D. JOSE  
CORELLA TUDANCA

Madrid, junio de 1969

### AGRADECIMIENTO

El presente trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Grupo de Compuestos de Uranio de la Dirección de Plantas Piloto e Industriales, de la Junta de Energía Nuclear, en Madrid.

Quiero hacer constar mi más sincero agradecimiento al Jefe de dicho Grupo D. Alberto Rodrigo Otero, por su constante y valiosa ayuda e interés.

Asimismo estoy profundamente agradecido al Profesor D. Luis Gutiérrez Jodra por su inestimable dirección, sin la cual hubiera sido imposible la realización del presente trabajo.

No puedo olvidar el aliento y ayuda prestados por el Profesor D. José Luis Otero de la Gándara cuando, en momentos difíciles, acudí a él.

Finalmente, agradezco la ayuda prestada por los Técnicos y Laborantes de la Sección de Plantas Piloto.

# I N D I C E

	<u>Página</u>
1. INTRODUCCION .....	1
1.1. Métodos de obtención de $UF_6$ .....	2
1.11. Empleo de flúor como agente fluorante ....	2
1.12. Empleo de otros agentes de fluoración .....	8
1.2. Propiedades físicas y químicas .....	9
1.21. Propiedades del flúor .....	9
1.22. Propiedades del hexafluoruro de uranio ...	11
1.3. Producción industrial de $UF_6$ .....	14
1.31. Producción de flúor .....	14
1.32. Preparación de $UF_6$ .....	18
1.321. Tipos de reactores empleados .....	18
1.322. Lecho fluidizado .....	21
1.3221. Utilización de sólidos inertes .....	21
1.3222. Fluoración de $UF_4$ .....	23
1.3223. Efecto de las principales variables .....	25
1.323. El proceso Fluorox .....	25
1.33. Recogida de $UF_6$ . Métodos de condensación .	28
1.34. Agotamiento del $UF_6$ de la corriente ga- seosa .....	30
1.4. Estudios cinéticos de obtención de $UF_6$ ...	31
1.41. Cinética de la fluoración del $UF_4$ en ter- mobalanza .....	31
1.42. Aplicación del reactor de lecho fluidiza- do .....	38
2. CONVENIENCIA DE LA UTILIZACION DEL LECHO FLUI- DIZADO PARA LA FLUORACION DEL $UF_4$ .....	42
3. DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO EN FLUORACION	44
3.1. Instalación general .....	44
3.2. El fluorador de lecho fluidizado .....	51
3.3. Puesta en marcha, operación y parada .....	63
4. ESTUDIOS FLUIDODINAMICOS DE LOS SOLIDOS RESIS- TENTES AL FLUOR Y DE SUS MEZCLAS CON $UF_4$ Y $UO_3$	66
4.1. Equipo y materiales inertes ensayados ....	67
4.2. Estudios fluidodinámicos .....	70



4.21.	Estudio de los inertes .....	72
4.211.	Velocidades mínimas de fluidización .....	72
4.212.	Densidades aparentes de lechos y densida- des de partículas .....	81
4.213.	Expresión general fluidodinámica .....	84
4.214.	Ensayos de desgaste .....	87
4.22.	Estudios de mezclas de inerte y $UO_3$ .....	88
4.3.	Segregación en mezclas de inerte y $UO_3$ .....	93
4.31.	Estudio de las variables que afectan a la segregación .....	98
4.311.	Tipo de placa difusora .....	99
4.312.	Forma del compuesto inerte .....	101
4.313.	Porcentaje de $UO_3$ .....	103
4.314.	Tamaño de las partículas .....	106
4.32.	Correlación propuesta .....	110
4.4.	Placa difusora e inerte para la producción de $UF_6$ .....	117
5.	CINETICA DE LA FLUORACION DEL TETRAFLUORURO DE URANIO .....	119
5.1.	Reacciones sólido-gas con desaparición de aquel .....	119
5.2.	Aplicación del reactor de lecho fluidizado a la obtención de datos cinéticos .....	124
5.21.	Reacciones sólido-gas en reactores con flu- jo constante de gas .....	125
5.211.	Ecuación general .....	125
5.212.	Tipos de reactores .....	129
5.213.	Significado de las representaciones $X_s$ vs. $w/F$ .....	130
5.214.	Análisis de datos .....	135
5.215.	Determinación del mecanismo controlante del proceso .....	136
5.22.	Consideraciones sobre el modelo de flujo de gas en lecho fluidizado .....	142
5.3.	Estudio del efecto de las diferentes varia- bles .....	143
5.31.	Ensayos previos .....	145
5.32.	Velocidad lineal .....	147
5.33.	Porcentaje de $UF_4$ en la mezcla cargada .....	158
5.34.	Tamaño de partícula .....	160
5.341.	Variación del tamaño de partícula a lo lar- go de la reacción .....	163
5.35.	Influencia de la concentración del flúor ...	169
5.351.	Orden de la reacción .....	174
5.36.	Temperatura de reacción .....	177

6.	RESUMEN Y CONCLUSIONES .....	186
6.1.	Resumen .....	186
6.2.	Conclusiones .....	192
7.	NOMENCLATURA .....	197
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS .....	201

## 1. INTRODUCCION.

=====

En 1.909 Ruff y Heinzelmann obtuvieron por primera vez  $\text{UF}_6$  (1). El primero, que había estudiado previamente los hexafluoruros de wolframio y molibdeno, sospechó la existencia de un compuesto análogo del uranio y llegó a obtenerlo mediante la reacción del flúor elemental con uranio metálico o compuestos tales como el carburo y el pentacloruro. Durante los treinta años siguientes al trabajo de Ruff, el  $\text{UF}_6$  apenas si recibió atención hasta que el descubrimiento de la fisión del uranio en 1.939 hizo que de nuevo revertiese hacia él el interés de los investigadores por ser el único compuesto gaseoso del uranio a temperaturas bajas.

La importancia del  $\text{UF}_6$  en la química nuclear es debida a su alta estabilidad termodinámica y a su volatibilidad que le hacen ser el único compuesto de uranio adecuado para su separación isotópica (2).

En el uranio natural la abundancia relativa del  $\text{U}^{238}$  es del 99,28 %, la del  $\text{U}^{235}$ , 0,71 % y la del  $\text{U}^{234}$  del 0,006 % (3). Para diversas aplicaciones es preciso aumentar el contenido relativo del isótopo 235. A este fin se han estudiado diversos métodos como la ultracentrifugación, la espectrografía de masas, la rectificación y la difusión gaseosa del  $\text{UF}_6$ , de los cuales, el único utilizado hasta ahora a escala industrial, es el último citado. Una vez enriquecido el hexafluoruro se le convierte en uranio metal, en óxido o en carburo para su utilización como combustible de los reactores nucleares.

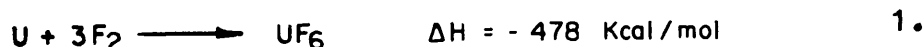
Este combustible una vez irradiado tiene uranio y plutonio que pueden ser reprocesados por vía seca o húmeda. El hexafluoruro de uranio pone una vez más de manifiesto su importancia ya que es la base de algunos procedimientos por vía seca (4, 5) en los que el uranio y el plutonio son recuperados de los combustibles irradiados aprovechando la volatilidad de sus hexafluoruros.

### 1.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE UF<sub>6</sub>.

Existen dos métodos generales de producción de UF<sub>6</sub>. El primero se basa en el uso directo o indirecto del flúor elemental; el segundo no requiere el empleo de este gas.

#### 1.1.1. EMPLEO DEL FLUOR COMO AGENTE FLUORANTE.

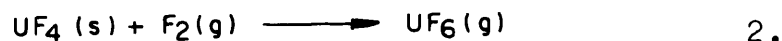
Todos los compuestos de uranio al ser tratados con F<sub>2</sub> en condiciones adecuadas, conducen a la formación de UF<sub>6</sub>. Ruff lo obtuvo a partir de uranio metal según la reacción:



A continuación se resumen los procesos de obtención de UF<sub>6</sub> a partir de los compuestos de uranio más utilizados.

Fluoración de UF<sub>4</sub>.

Es el método más extendido en la producción de UF<sub>6</sub>:



Su calor de reacción está definido por la siguiente expresión (6):

$$\Delta H = -62'30 - 2'8 \cdot 10^{-3} T (^{\circ}K) \text{ Kcal/mol} \quad 3.$$

Este método fué introducido por Abelson (7) quien recomendaba una temperatura de 275°C para la reacción y la utilización de NaCl como catalizador; posteriormente se ha comprobado que no es necesario el empleo de catalizadores.

La reacción comienza a hacerse apreciable por encima de unos 125-220°C (8, 20, 21 y 22).

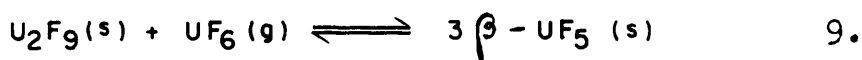
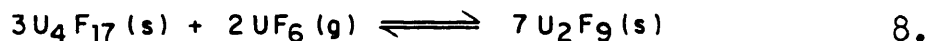
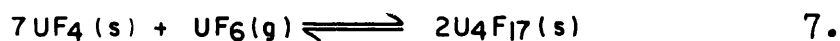
Por debajo de 350°C, se ha señalado la presencia de fluoruros intermedios creyéndose inicialmente que la formación de  $UF_6$  transcurría en varios pasos con la formación de dichos fluoruros (23):



Según Labatón (20, 24) y otros recientes estudios (8) la reacción ocurre en una sola etapa y la presencia de los fluoruros intermedios se debe a que, con escasez de flúor y a bajas temperaturas, el  $UF_6$  se recombina con el  $UF_4$  siguiendo la ley de las reacciones limitadas por la difusión de los reactivos gaseosos a través de la capa de sólido convertido (21, 26, 27).

$$\log (1-y) = \sqrt{Kt} \quad 6.$$

Estudios llevados a cabo a este efecto, realizados por Agron (25) y Ngnuyen-Hoang-Hghi (21) señalan cuatro fluoruros intermedios:  $U_4F_{17}$  (negro),  $U_2F_9$  (negro),  $\alpha$ - $UF_5$  (gris oscuro) y  $\beta$ - $UF_5$  (marrón oscuro):



Los equilibrios están relacionados con las presiones de vapor del  $UF_6$  sobre el sólido y las de los compuestos intermedios, de forma que se puede tener un diagrama de equilibrio (fig. 1).

Fluoración de  $UO_2$ .

Ha sido muy estudiada pues con ella se evita el paso de la fluoruración a  $UF_4$ . Casi todos los autores coinciden en que se pasa por la formación intermedia de  $UO_2F_2$  (8).



Este esquema se cumple a partir de  $300^\circ C$ . A temperaturas inferiores el compuesto intermedio sería  $UF_4$ ,  $U_2OF_8$  ó  $UOF_2$ .

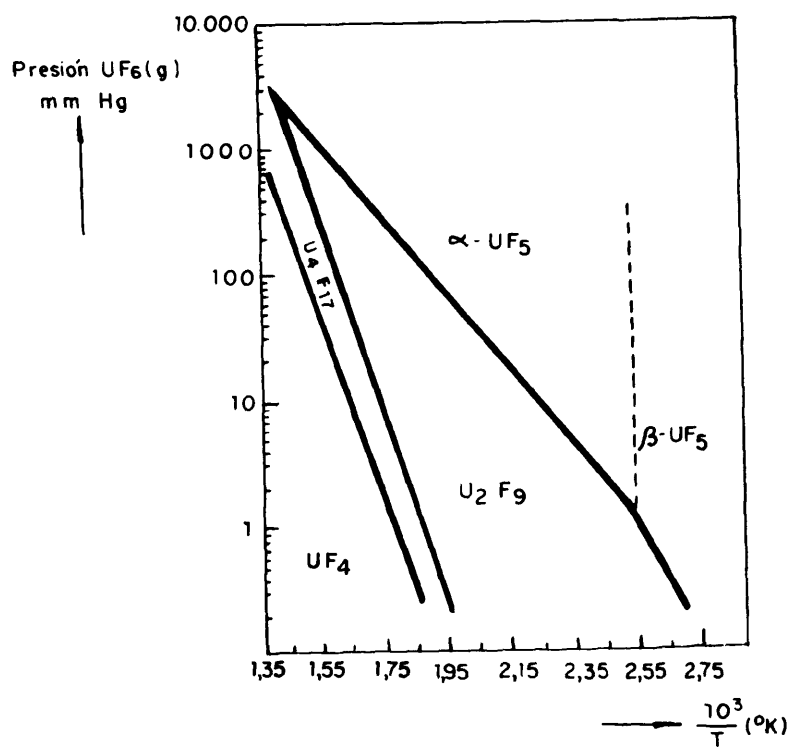
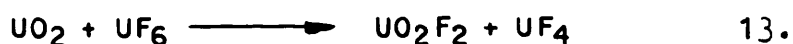


FIG. 1-DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DE LOS FLUORUROS INTERMEDIOS DEL URANIO ( Agron, (25) )

Por encima de 300°C la cinética de la reacción 11 corresponde a una reacción donde los procesos responsables del avance de la misma son los de difusión a través de la capa de sólido convertido; la cinética de la reacción 12 obedece a la ley de Arrhenius con una energía de activación experimental de 23 Kcal/mol. La reacción global es exotérmica con  $\Delta H = -244$  Kcal/mol (12).

Otros autores (9, 10) confirman que el tipo de reacción que tiene lugar depende de la temperatura. Como óptima recomiendan 500-525°C y también se cita la posible reacción del  $UF_6$  formado y el  $UO_2$  inicial, (G.A. Rampy. (11)):



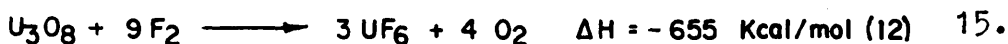
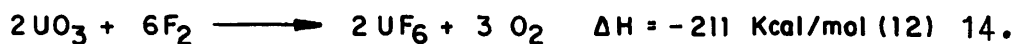
Fluoruración de  $UO_2F_2$ .

La fluoración de este compuesto ha sido poco estudiada. Los resultados conocidos (8, 82) indican que la reacción se efectúa en un solo paso obedeciendo la ley de Arrhenius con una energía experimental de activación de 20 Kcal/mol, aproximadamente, (8, 82) y con un calor de reacción  $\Delta H = -161$  Kcal/mol.

Fluoración de  $UO_3$  y  $U_3O_8$ .

Las reacciones de fluoración del  $UO_3$  y del  $U_3O_8$  son muy parecidas entre sí y tienen, además, muchos puntos comunes con la del  $UO_2$ , ya que transcurren a través de la formación de  $UO_2F_2$ . Las reacciones globales, son:

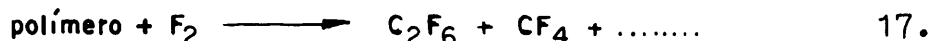




El estudio de estas reacciones (8, 9, 13, 30) muestra que se efectúan en dos pasos formándose  $\text{UO}_2\text{F}_2$  como compuesto intermedio.

Fluoración de UC.

Transcurre en varias etapas (14):



El polímero está constituido por un fluorocarbono.

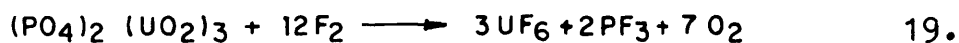
Al introducir el flúor la temperatura asciende rápidamente de 60 a 230°C, por encima del valor inicial. Este aumento es proporcional a la concentración del flúor.

Fluoruración de  $\text{UCl}_3$  y  $(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2$ .

El tricloruro de uranio reacciona fácilmente con el flúor (8, 15) según la reacción:

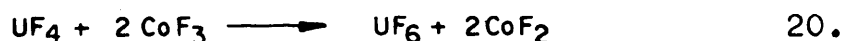


El fosfato de uranilo también reacciona con el  $F_2$  (2):



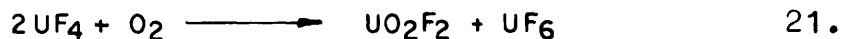
#### 1.12. EMPLEO DE OTROS AGENTES DE FLUORACION.

Se han utilizado  $CoF_3$ ,  $AgF_2$  y  $SF_4$  (48, 92) que convierten el  $UF_4$  en  $UF_6$  a temperaturas del orden de 250-275°C.

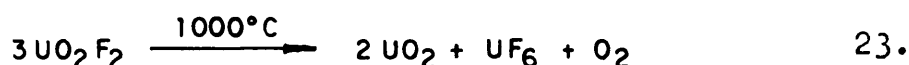
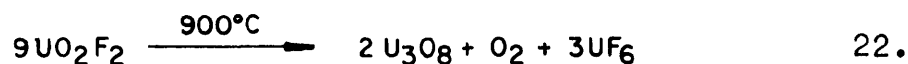


También se han estudiado el  $ClF_3$  y el  $BrF_3$ , no solamente con  $UF_4$  sino también con  $UO_2$  (16). El mecanismo de la reacción es el mismo que con el flúor, con un paso intermedio de formación de  $UO_2F_2$ .

Aunque el oxígeno no es un agente de fluoración debe citarse aquí un método de obtención de  $UF_6$  (Proceso Fluorox) en el que no se emplea flúor ni ningún compuesto de este elemento. En efecto, cuando se pone en contacto  $UF_4$  con oxígeno a 800-850°C, tiene lugar la siguiente reacción (31):



A 900-1.000°C el  $\text{UO}_2\text{F}_2$  se descompone (17):



De esta forma, el proceso global podría representarse por la ecuación química:



Sin embargo, en la práctica no se alcanzan temperaturas de 1.000°C durante un tiempo suficiente para que ocurra este último proceso.

## 1.2. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS.

### 1.21. PROPIEDADES DEL FLUOR.

Es un gas a temperatura ambiente, con una débil coloración verdosa; tiene un olor pronunciado y desagradable que se detecta a concentraciones de pocas partes por millón. Sus principales propiedades son (65, 71, 94):

Temperatura de licuación (1 atm) .....	-188°C
Temperatura de solidificación (1 atm).	-218°C
Densidad .....	A temperaturas normales cumple con gran aproximación la ley de gases perfectos.

$$\text{Calor específico} = 7,98 + 9,61 \cdot 10^{-4} \cdot T - 15,8 \cdot 10^{-8} T^2, \quad (T, ^\circ K) \\ \text{cal/}^\circ C. \text{ mol.}$$

El flúor es el elemento químico más reactivo, siendo el más electronegativo: -2,85 voltios. Se combina fácilmente, incluso con algunos gases nobles, pero no con helio. El flúor y el hidrógeno se combinan con violencia explosiva por un mecanismo en cadena para formar fluoruro de hidrógeno.

Con el nitrógeno no reacciona, por lo que éste puede usarse como diluyente del flúor.

El flúor se disuelve y reacciona con el agua para formar HF, F<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Su reacción con los compuestos orgánicos es, en general, muy violenta (ignición o explosión) produciéndose fluoruro de hidrógeno, fluorocarburos y carbón. Los únicos que no son atacados a bajas temperaturas son compuestos fluorados como el teflón (politetrafluoretileno) y el Kel-F (policlorotrifluoretileno), materiales adecuados, por esta razón, para ser utilizados como juntas, empaquetaduras, lubricantes, etc.

La mayoría de los metales sufren el ataque del flúor a temperatura ordinaria pero en muchos de ellos se forman capas protectoras de fluoruros que evitan la continuidad de la reacción. Así, el plomo reacciona vigorosamente en frío; sin embargo, el aluminio, el hierro y el cromo forman capas protectoras en frío aunque reaccionan en caliente.

El mercurio forma una capa superficial que impide el progreso de la reacción a menos que se perturbe la estabilidad de la superficie en cuyo caso reacciona cuantitativamente, lo que se utiliza para análisis de corrientes gaseosas con flúor.

El mejor material frente al flúor es el monel (aleación de cobre y níquel). Las velocidades de corrosión del monel 400 y del inconel, por el flúor, son (28):

Temperatura (°C)		400	450	500	600	650	700
Velocidad corrosión (mm/año)	Monel 400	0,15	0,46	0,61	18,3	24,4	43,9
	Inconel 600	9,0	29,2	18,9	51,7	39,6	exce-siva.

#### 1.22. PROPIEDADES DEL HEXAFLUORURO DE URANIO.

A temperatura ambiente el hexafluoruro de uranio es un sólido volátil e incoloro que forma cristales transparentes de alto índice de refracción. A presión atmosférica el sólido sublima, mientras que a presiones altas funde formando un líquido incoloro de gran densidad.

En la figura 2 se muestra su diagrama de fases. A continuación se dan las propiedades más importantes del  $UF_6$  sólido (2, 91, 92, 93):

Densidad a 62,5°C ..... 4,87 gr/cc

Densidad a 20,7°C ..... 5,09 "

Punto triple ..... 64,0°C y 1137 mm Hg.

Temperatura de sublimación a la presión atmosférica ..... 56,4°C.

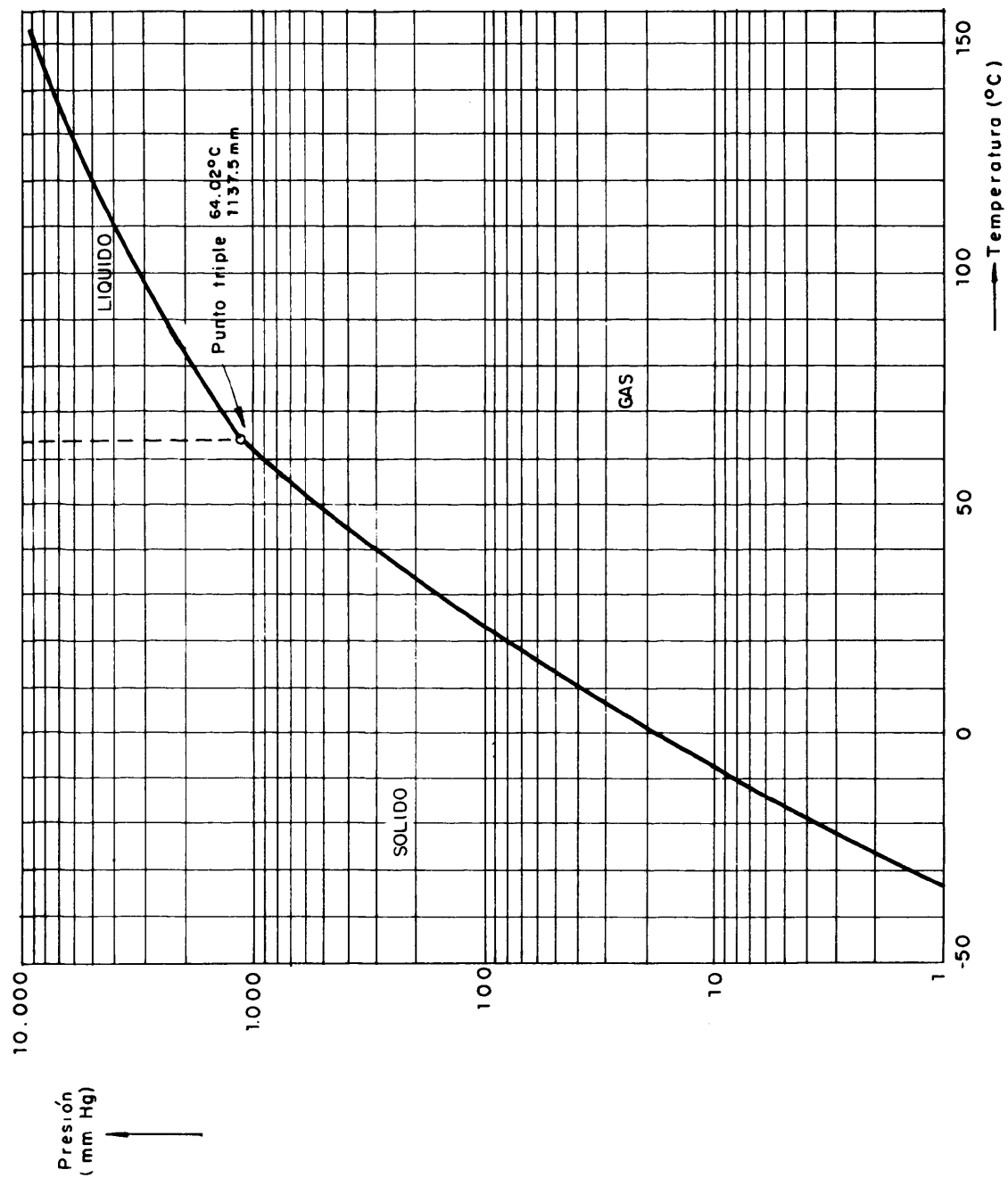


FIG. 2.- DIAGRAMA DE FASES DEL  $\text{UF}_6$

La presión de vapor del sólido varía con la temperatura según la ecuación (93):

$$\log p(\text{mm. Hg}) = -57'70 - 149'6 \cdot T^{-2} + 307'2 \cdot T^{-1} + 26'4 \log T - 0'0167 T \quad 26.$$

Calor latente de sublimación:

$$\Delta H_s = -1405 + 52'5 T - 0'077 T^2 + 1'368 T^{-1} \quad \text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K} \quad 27.$$

Las principales propiedades del líquido, son:

Temperatura crítica .....  $230^\circ\text{C}$

Presión crítica .....  $45,5 \text{ atm.}$

Calor latente de vaporización:

$$\Delta H_v = 2473'4 + 14'47 \cdot T - 0'0285 T^2 + 9'87 \cdot 10^5 \cdot T^{-1} \quad \text{cal/mol} \cdot ^\circ\text{K} \quad 28.$$

Para fines prácticos, el vapor de hexafluoruro de uranio puede considerarse como un gas ideal.

El hexafluoruro de uranio es un compuesto de acusada reactividad. Con la humedad del aire se hidroliza dando FH y  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , atacando por este motivo al vidrio.

Es completamente estable frente al nitrógeno, oxígeno, anhídrido carbónico y aire seco, aunque con  $\text{CO}_2$  puede reaccionar explosivamente, en condiciones especiales, para formar fluoruro de carbonilo.

Con ciertas excepciones, el hexafluoruro reacciona más o menos vigorosamente con los compuestos orgánicos produciendo

carbón, fluocarburos y FH. Los polímeros fluorados tales como el teflón, el fluoroteno y el  $C_8F_{16}$  son inertes frente al hexafluoruro. Con algunos hidrocarburos clorados como el tetracloruro de carbono, cloroformo y tetracloroetano no reacciona en determinadas condiciones.

Los metales más resistentes al hexafluoruro son el níquel, cobre y sus aleaciones como el monel, inconel, etc. ...

Con el mercurio reacciona en forma explosiva.

### 1.3. PRODUCCION INDUSTRIAL DE $UF_6$ .

Según se vió en el apartado 1.1., el procedimiento más utilizado es el que hace uso de la reacción representada por la ecuación 2. En este proceso las principales dificultades provienen de la reacción química en sí, de los sistemas de producción de flúor y de recogida de  $UF_6$  y de la fuerte corrosión que provocan los gases manejados.

A continuación se pasa a estudiar brevemente cada una de las tres fases citadas: producción de flúor, preparación de  $UF_6$  y su recogida de las corrientes gaseosas. En la fig. 3 se representa esquemáticamente el diagrama de flujo del proceso.

#### 1.31. PRODUCCION DE FLUOR.

Antes de la segunda guerra mundial estaba limitada a pequeñas cantidades en escala de laboratorio con electrolitos formados por soluciones de fluoruro potásico en ácido fluorhídrico según tres tipos de condiciones diferentes que dependen de la relación molar  $HF/KF$ . En efecto, cuando ésta está compren-



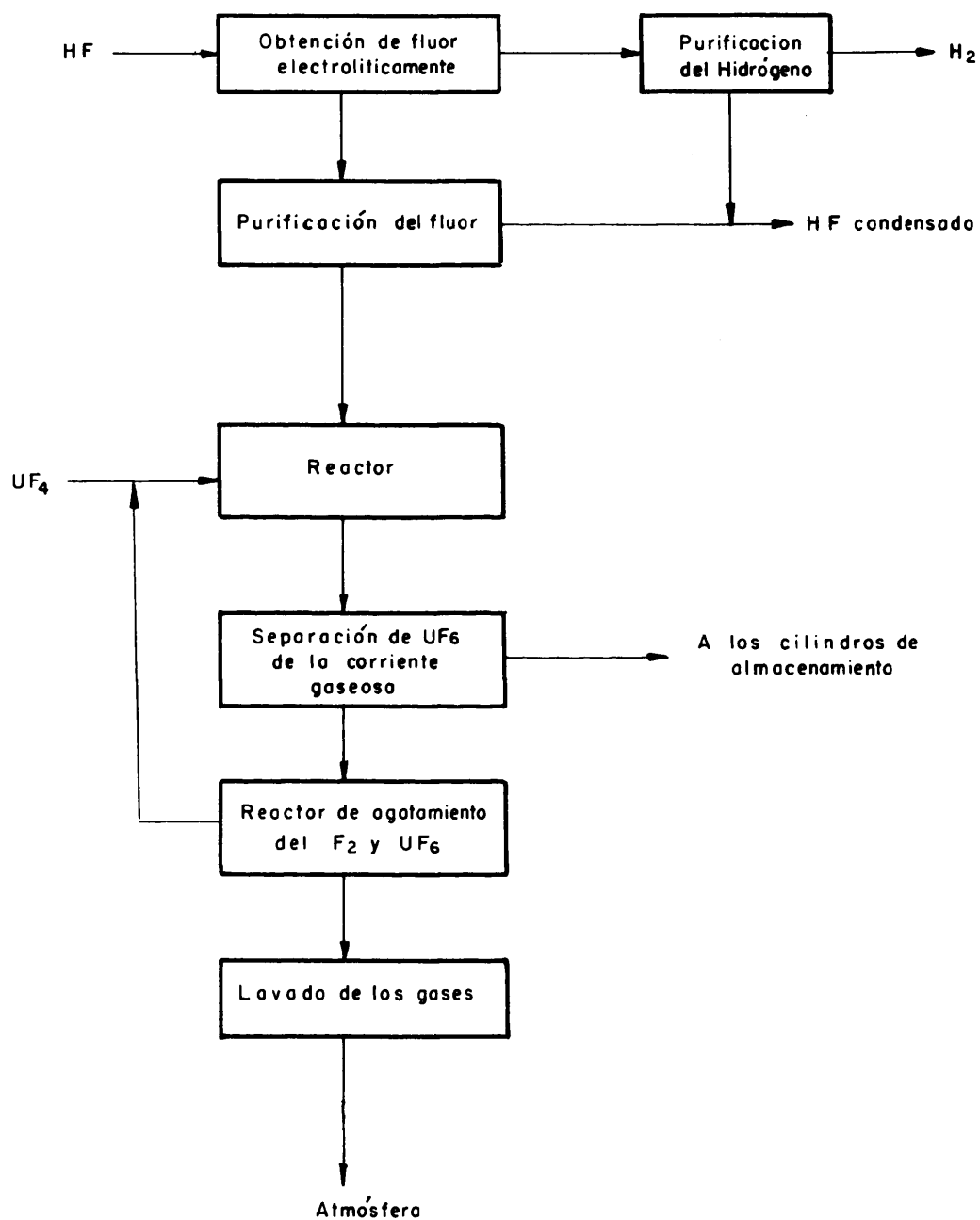


FIG. 3.- DIAGRAMA DE FLUJO DE LA FLUORACION DEL TETRAFLUORURO DE URANIO

dida entre 8 y 10, la temperatura de electrolisis puede ser la ambiente, elevándose a 80-120°C cuando esa relación desciende a 2 y siendo necesario 250°C cuando es de 1.

Durante la guerra, para la fabricación del  $UF_6$  y de los fluocarburos, se requirió la producción de flúor elemental en gran escala, lo que obligó a desarrollar las celdas de temperatura media debido a sus características más convenientes.

Hoy en día existen muchos tipos de celdas electrolíticas y un gran número de publicaciones sobre la producción de flúor (66-79), resumiéndose a continuación las propiedades de las celdas utilizadas.

Las celdas electrolíticas para la producción de flúor suelen ser rectangulares con carcasa de monel o acero al carbono. Los ánodos son generalmente de carbón no grafitado y los cátodos de monel o acero. Ambos están separados por un diafragma de cobre o monel.

La densidad de corriente anódica suele estar comprendida entre 7 y 13,5 amp/dm<sup>2</sup> y la temperatura de trabajo entre 85 y 105°C. El baño es una sal fundida de una composición de HF/KF entre 1,8 y 2,1, con el 1 % de LiF para disminuir la polarización.

En la fig. 4 se indican los puntos de fusión del electrolito en función de su composición y en la fig. 5 la densidad del electrolito según su composición y su temperatura.

Las celdas más grandes hasta ahora construidas son de 6.000 amperios para lo cual tienen cuatro filas paralelas de ánodos. En ellas se obtiene un rendimiento en la producción de flúor del 98 % (66) (valor teórico: 0,70881 gr  $F_2$ /amperio.hora).

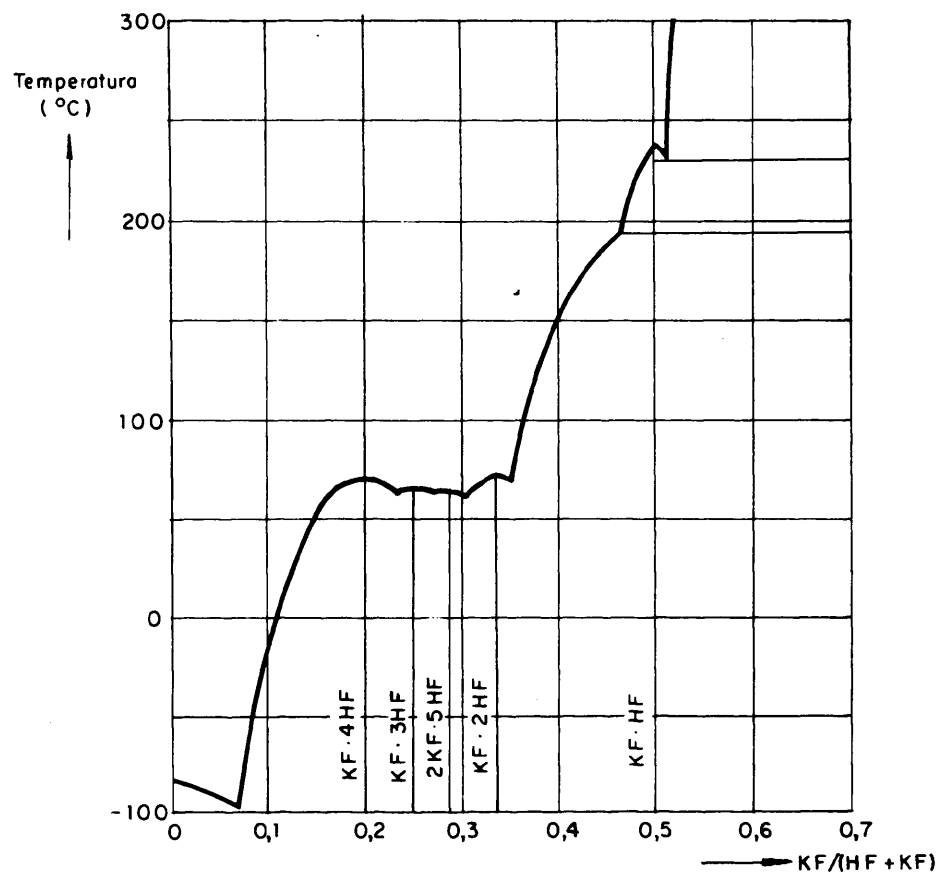


FIG.4.- PUNTOS DE FUSION DEL SISTEMA FK-FH

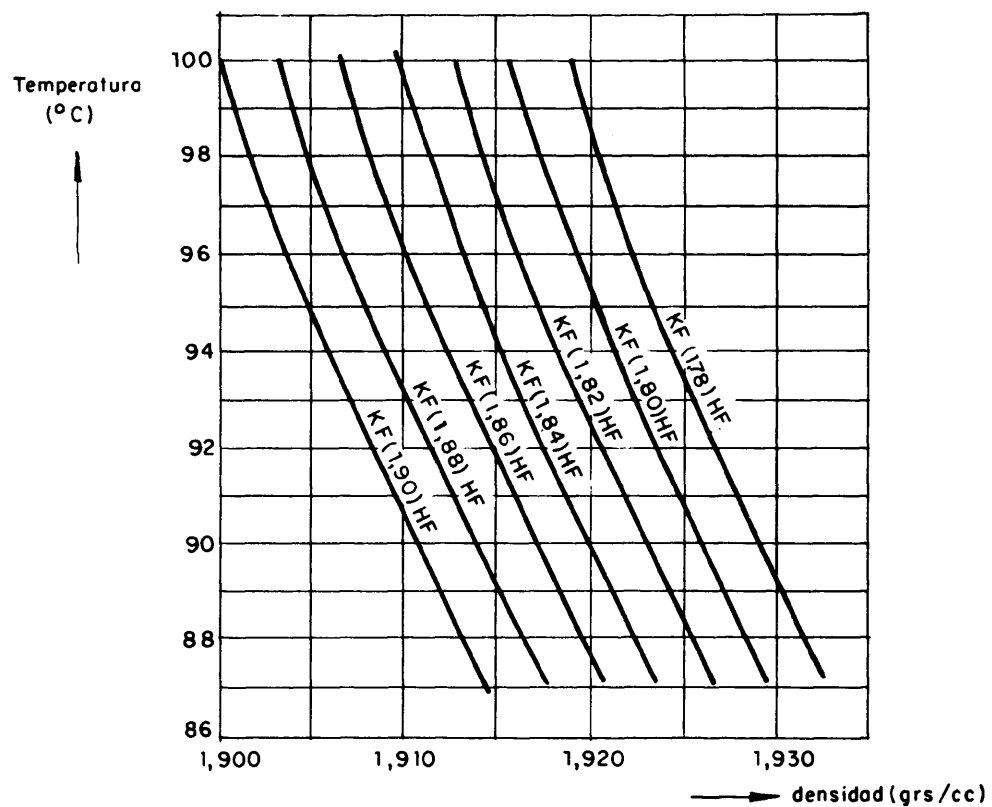


FIG.5.- DENSIDAD DEL ELECTROLITO

El potencial teórico de disociación es de 2,85 voltios, si bien en las celdas industriales son necesarios de 8 a 12 voltios entre bornas para superar los efectos de polarización y la caída de potencial en el electrolito.

El  $F_2$  y el  $H_2$  producidos salen saturados en fluoruro de hidrógeno, con una concentración del 9 al 11 % en volumen (66). Pueden emplearse tres métodos para eliminar el HF: refrigeración, compresión y tratamiento con NaF, siendo el primero el más utilizado, pudiéndose reducir el contenido en fluoruro de hidrógeno al 2-4 % mediante refrigeración a  $-80$  ó  $-60^\circ C$  con  $C_2HCl_3$ ,  $CHClF_2$ ,  $CO_2$ ,  $CClF_3$  (66, 73).

### 1.32. PREPARACION DEL HEXAFLUORURO DE URANIO.

#### 1.321. Tipos de reactores empleados.

##### Bandejas fijas.

Fué el primer tipo adoptado del que se tiene referencia (año 1.946) (39). Consiste en cargar  $UF_4$  en bandejas que se introducen en hornos eléctricos haciendo pasar por aquéllas flúor elemental.

Aunque de construcción y funcionamiento sencillos, presenta los inconvenientes de elevaciones locales de temperatura que originan sinterizaciones, de formación de fluoruros intermedios por difusión del  $UF_6$  de la superficie del sólido hasta las capas más inferiores y de su funcionamiento, obligatoriamente discontinuo.

La única instalación de la que se tiene conocimiento funcionaba a 375°C y tenía dos reactores en paralelo de una longitud unitaria de tres metros y un diámetro de quince centímetros con dos bandejas conteniendo cada una cuarenta y cinco Kgs de  $UF_4$ .

Actualmente el procedimiento ha sido abandonado.

#### Bandejas vibratorias.

Este método (42) (65) tiene los mismos fundamentos que el anterior con la diferencia de que las bandejas están sometidas a un movimiento vibratorio a fin de aumentar la superficie de contacto entre el sólido y el gas con el consiguiente incremento de la velocidad de reacción.

Los problemas más importantes en este tipo de aparato radican en su complejidad mecánica y en la formación de tortas de sólidos dentro de los reactores lo que dificulta el transporte de la carga.

La sinterización del lecho se debe a la formación de fluoruros intermedios de bajo punto de fusión o bien a la sinterización del  $UF_4$  como consecuencia de la elevada temperatura del lecho por no haber una eficaz disipación del calor generado por la reacción. El movimiento vibratorio utilizado para el transporte ejerce un mínimo efecto de mezcla en la carga de forma que la transmisión de calor es mala y su disipación difícil.

Este procedimiento de fabricación ha sido desplazado totalmente por otros tipos de reactores, a pesar de que con él se consiguen conversiones del 99 % (42).

### Reactor de platos.

Es semejante al empleado en la tostación de las piritas y ha sido desarrollado en Francia (32) para aprovechar el flúor sobrante de un reactor de llama. Como reactor para la obtención de  $UF_6$  no ha encontrado mucha aplicación.

### Reactor de llama.

También conocido como torre de fluoración, significó un gran avance en la tecnología de la producción del  $UF_6$  cuando en 1.950 se instaló en la planta de difusión gaseosa de Oak Ridge (USA), habiendo sido adoptado posteriormente en varios centros (32, 33, 35, 37, 50).

Condujo a su desarrollo la observación de que la reacción entre el polvo de  $UF_4$  disperso y el flúor por encima de  $500^{\circ}C$  es instantánea.

El reactor de llama consiste en un tubo por cuya parte superior se introducen el  $UF_4$  finamente dividido y el flúor. La reacción es rapidísima y tiene lugar fundamentalmente en la zona superior de la torre donde se hace necesaria una refrigeración que se suele llevar a efecto mediante un serpentín soldado a lo largo de la pared externa del aparato.

La mezcla íntima del  $UF_4$  y del flúor se consigue con un dispersor giratorio que está conectado a la entrada de sólidos y por debajo del cual entra la corriente del flúor a través de varias boquillas. Cuando se trabaja con un exceso de flúor del 20 % el porcentaje de sólido no reaccionado no pasa del 2 %.

Para evitar el reciclado del flúor no reaccionado es necesario poner un segundo reactor de fluoración en el que se trabaja con exceso de  $\text{UF}_4$  y en el que se convierte en  $\text{UF}_6$  todo el flúor de la corriente gaseosa. Es también necesario el uso de filtros para evitar el arrastre de sólidos por los gases.

El elevado rendimiento de  $\text{UF}_4$  transformado que proporciona este método hace que sea un procedimiento adecuado para instalaciones de gran producción (superior a 1.500 Tm/año de uranio convertido), pero tiene asociadas serias dificultades en su manejo, principalmente, en el dispersor de sólidos y en el tornillo transportador al reactor de agotamiento que debe trabajar en condiciones perfectamente controladas para impedir la aglomeración de los fluoruros intermedios. Además, debido a que la mayor parte de la reacción transcurre en una pequeña zona del reactor, la corrosión en ella es muy fuerte.

### 1.322. Lecho fluidizado.

#### 1.3221. Utilización de sólidos inertes.

Debido a los atractivos de este tipo de reactor, en los últimos años se han desarrollado enormemente las técnicas de fluidización pudiéndose decir que se han superado gran parte de sus inconvenientes. Para el proceso que aquí se trata reúne especiales ventajas que han hecho de él, el reactor más utilizado en la obtención del hexafluoruro de uranio a partir de diversos compuestos:  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2$  y  $\text{UF}_4$ , principalmente.

En el transcurso de la reacción de cualquiera de estos compuestos, las partículas del sólido disminuyen de tamaño hasta su total desaparición por conversión a  $UF_6$  por lo que el lecho no tendría una fluidización uniforme a lo largo del tiempo produciéndose elutriación del sólido, en caso de mantener constante la velocidad lineal, o fluidizaciones muy defectuosas. Por lo tanto, para garantizar la existencia del lecho fluidizado, se precisa de otro sólido que se halle mezclado con el  $UF_4$ . Este sólido, llamado inerte por algunos autores y fluidizante por otros (59), tiene que reunir las siguientes características:

- 1º) Ser inerte a la acción del gas reactivo.
- 2º) Gran pureza, para evitar que el gas produzca compuestos volátiles o cenizas que obligarían a una posterior purificación del gas producto (el  $VF_5$  y el  $MoF_6$  están además muy contraindicados por ser difícilmente separables del  $UF_6$  por destilación fraccionada debido a la proximidad de sus temperaturas de ebullición).
- 3º) Ser resistente a la abrasión producida por la agitación de las partículas en el lecho.
- 4º) Tener un tamaño apropiado, de fina granulación, sin ser pulvurulento.
- 5º) Ausencia de porosidad para evitar la absorción de los gases reactivos o bien de los gases producidos.

Además de ser necesario este inerte como soporte del lecho ofrece una serie de ventajas:

- a). Hace la fluidización más homogénea independientemente del tamaño del sólido reactivo.
- b). Sirve para facilitar la disipación del calor de reacción, consiguiendo una temperatura más estable a lo largo del tiempo y evitando las sinterizaciones del lecho.
- c). Retiene, en cierto grado, los finos producidos por la disminución del tamaño de la partícula de  $UF_4$ , evitando el arrastre de éstos por el gas fluidizante.



Los inertes estudiados en las diversas instalaciones de fluoración en lecho fluidizado son  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZrF}_4$  y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (30, 34, 38, 41, 80, 81, 83, 84). De  $\text{CaF}_2$  se han estudiado dos tipos con resultados muy diferentes:  $\text{CaF}_2$  comercial o fluorita y  $\text{CaF}_2$  de gran pureza y fundido.

Los tamaños más utilizados son: para el  $\text{MgF}_2$  -200 mallas (80); para el  $\text{CaF}_2$  entre 40 y 200 mallas (34, 83) y para el corindón, entre 40 y 170 mallas (30, 41, 83, 84, 81).

Las partículas de fluorita se disgregan en contacto con flúor a  $500^\circ\text{C}$  durante dos horas (83) ya que dicho gas ataca las impurezas de tales partículas. En cambio el corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ha mostrado buen comportamiento frente a dicho gas ya que, fluidizándole a  $500^\circ\text{C}$ , durante 5 horas, se rompe tan solo del 1,4 al 3,2 %, como máximo, por conversión de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{AlF}_3$ , (84).

#### 1.3222. Fluoración de $\text{UF}_4$ .

Ha sido investigada en diversos lugares (29, 34, 38, 40, 51, 74, 80, 81) con  $\text{UF}_4$  puro o impuro, proveniente, este último, de la reducción y fluoruración directa de los concentrados obtenidos en procesos ácidos o básicos.

Con  $\text{UF}_4$  refinado (puro) la conversión del flúor aumenta marcadamente en el intervalo de  $350$  a  $450^\circ\text{C}$ . A esta temperatura y con una concentración del 25 % en volumen se ha obtenido una conversión del 95 % por lo que a temperaturas superiores no se observa un aumento de la conversión. A  $400^\circ\text{C}$  y para una misma altura de lecho, la conversión decrece al aumentar el porcentaje de inertes en la mezcla ya que la cantidad de  $\text{UF}_4$  presente en el lecho es menor. La concentración del flúor a la entrada no afecta mucho la conversión del flúor debido a que la velo-

cidad de reacción es muy elevada y la relación altura-diámetro en el reactor, en estos ensayos, es de 4,5 a 7, con lo que hay  $UF_4$  en exceso.

A  $350^{\circ}C$  un aumento de la cantidad de  $UF_4$  en el lecho, tal que la relación altura-diámetro se eleve de 2,3 a 6,5, hace que la conversión de flúor aumente del 15 al 82 %, cuando el gas alimentado contiene el 25 % de flúor. Sin embargo, a  $400^{\circ}C$ , donde la eficacia alcanzada es alta, solo se nota un pequeño efecto.

Las velocidades lineales utilizadas oscilan entre 10 y 20 cm/seg.

Estos resultados parecen obtenidos de ensayos cuyo objetivo principal es obtener unas condiciones de funcionamiento que proporcionen un 95 % de conversión para el flúor aunque estas condiciones no sean las óptimas. El flúor sin reaccionar se recupera en un segundo reactor mediante la formación de fluoruros intermedios, que se pueden alimentar posteriormente al aparato principal.

Tratando  $UF_4$  impuro se observan notables diferencias en la eficacia del flúor, que depende del origen y composición de los concentrados de partida. Así, con  $UF_4$  procedente de concentrados obtenidos por lixiviación ácida se obtienen mejores rendimientos y condiciones de funcionamiento que con los procedentes de lixiviación alcalina, ya que en estos la presencia de un 20 % de sodio en el  $UF_4$  origina, por sinterización, escorias que pueden obturar el lecho o la placa difusora (38). El  $UF_6$  así obtenido suele contener por término medio, una cantidad de molibdeno y vanadio de 40 y 170 ppm, respectivamente (80).

La fluoruración del  $U_3O_8$  se ha estudiado con flúor al 20 % en un lecho fluidizado de 4 cm de diámetro, con 400-500 grs de  $Al_2O_3$  en una mezcla de  $U_3O_8/Al_2O_3$  de 2 a 1 en peso y alimentado continuamente con 200 gr  $U_3O_8/hr$  (30). Se pudo comprobar que a temperaturas de 450, 500 y 550°C, en las condiciones dadas, la conversión del flúor era de 92, 97,6 y 98,5 %.

La fluoración del  $UO_2$  en lecho fluidizado se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 500 y 550°C. Esta reacción ha sido ampliamente estudiada (41, 83) y ha sido empleada en EE.UU. para desarrollar un programa para la recuperación del uranio y del plutonio de los combustibles irradiados (83), a partir de mezclas de uranio-zirconio (79, 82, 89), uranio-aluminio (84), etc. ... Las más modernas publicaciones sobre la producción de  $UF_6$  en lecho fluidizado aparecen en este campo del que se han obtenido valiosas informaciones para el problema que aquí se trata.

### 1.3223. Efecto de las principales variables.

En el proceso de fluoración de  $UF_4$ ,  $U_3O_8$  y  $UO_2$  en lecho fluidizado intervienen numerosas variables, tales como la temperatura, la concentración del flúor, la altura del lecho, etc. En la Tabla 1 se resume brevemente el efecto individual de ellas sobre la reacción.

### 1.323. El proceso Fluorox.

Otra alternativa, que por su interés en la obtención industrial de  $UF_6$  ha encontrado amplia aplicación, es la del proceso Fluorox. Se basa este procedimiento en la oxidación

TABLA 1 - EFECTO DE ALGUNAS VARIABLES EN LA FLUORACION DE COMPUESTOS DE URANIO EN LECHO FLUIDIZADO.

VARIABLE	EFFECTO QUE PRODUCE SU DISMINUCION
Temperatura	Menor corrosión. Menor velocidad de reacción. Menos riesgo de sinterización.
Concentración del F <sub>2</sub>	Mejora el control de la temperatura. Velocidad de reacción menor. Posible formación de compuestos intermedios.
Peso de sólido activo cargado	Disminuye la conversión del flúor.
Altura de lecho.	Elutriación de finos mayor. Disminuye el área de transmisión de calor. Menor dilución de los productos de fisión.
Tamaño de las partículas del sólido.	Mejor retención de finos. Velocidades de fluidización menores.
Velocidad del gas.	Menor elutriación de finos. Aumento de la eficacia de utilización del flúor. Transferencia de calor menor. Mayor facilidad de sinterización.

del  $\text{UF}_4$  con oxígeno o aire seco, según la ecuación 21.

En un principio, esta reacción se ensayó en un reactor de lecho móvil (85) que fué pronto abandonado por las dificultades encontradas en el control de las variables, principalmente de la temperatura.

Posteriormente se estudió en un reactor de llama (86) con mejores resultados pues el  $\text{UO}_2\text{F}_2$  se podría descomponer en  $\text{UF}_6$  y  $\text{UO}_2$  a la temperatura de la llama (estimada en  $2.000^\circ\text{C}$ ) según las reacciones 22 ó 23. Sin embargo, el procedimiento fué abandonado debido a que no se conseguían tiempos de retención suficientes y a que se tenían dificultades para suministrar calor al proceso (prácticamente el calor de reacción es nulo).

El reactor que parece haber dado mejores resultados es el de lecho fluidizado (31) obteniéndose el  $\text{UF}_6$  con un rendimiento superior al 90 % sobre el teórico.

Primeramente se estudió en lecho fluidizado discontinuo (87, 88) para determinar la cinética de la reacción y las condiciones del proceso, pasándose, posteriormente, a trabajar en reactores continuos (31).

Las condiciones óptimas de trabajo de este reactor parecen ser: 1º) Concentración de  $\text{UF}_4$  en el lecho no mayor del 20 %. 2º) Temperatura de  $800-850^\circ\text{C}$ . 3º) Velocidad lineal de fluidización de  $15-23\text{ cm/seg}$ . 4º) El  $\text{UF}_4$  alimentado debe tener menos del 0,5 % de impurezas que no sean de uranio pero puede contener  $\text{U}_3\text{O}_8$ ,  $\text{UO}_2$  y  $\text{UO}_2\text{F}_2$ . La condición 4 es muy importante en este método ya que al trabajar a temperaturas superiores a  $800^\circ\text{C}$  si el  $\text{UF}_4$  está impurificado, tal como sucede con el procedente de la fluoración de concentrados, el producto sufre una seria sinterización disminuyendo su reactividad e incluso

puede llegar a imposibilitar la operación por la formación de aglomerados o tortas.

La ventaja del proceso Fluorox estriba en la eliminación del manejo del flúor. Sin embargo, los grandes problemas de sinterización y corrosión, la necesidad de recircular por lo menos el 50 % de la alimentación y el progreso alcanzado en la tecnología del flúor, han disminuido el interés por este proceso.

### 1.33. RECOGIDA DEL HEXAFLUORURO DE URANIO. METODOS DE CONDENSACION.

El  $UF_6$  se obtiene en forma gaseosa debiendo separarse de los otros componentes de la corriente de salida del reactor: nitrógeno y flúor sin reaccionar.

Las técnicas de recuperación del hexafluoruro de uranio varían según sea su concentración. La elección del método viene dada por la presión parcial del  $UF_6$  en la corriente y por las características operacionales del proceso. A continuación se exponen los procedimientos más utilizados.

#### Condensación en forma de sólido.

La recogida del  $UF_6$  en forma de sólido se emplea abundantemente tanto en pequeña como en gran escala (30 a 40, 47, 50, 52, 53, 56, 83) debido a la simplicidad del equipo y a la elevada eficacia que se alcanza dentro de un amplio margen de flujos y concentraciones.

La condensación se lleva a cabo en recipientes refrigerados, trampas frías, en las que las velocidades de flujo y de condensación se modifican mediante diversos sistemas de contracorrientes y de aletas, de cobre, principalmente. Estas trampas frías operan en forma discontinua y requieren poca atención del operador siendo flexibles para diversas condiciones de operación y fácilmente manejables. Tienen una capacidad de retención entre 640 y 1.900 gr de  $\text{UF}_6$  por litro de volumen libre (54, 55).

El  $\text{UF}_6$  retenido en ellas es posteriormente desalojado por evaporación o licuación.

El sistema más utilizado está constituido por una trampa primaria refrigerada con agua en la que se condensa la mayor parte del  $\text{UF}_6$  y una secundaria que trabaja de  $-30$  a  $-75^\circ\text{C}$  (según instalaciones) refrigerada por freones, tricloroetileno,  $\text{CO}_2$  ó etilen-glicol.

#### Condensación en forma de líquido.

La licuación del hexafluoruro tiene lugar cuando se enfrían sus vapores a presiones superiores a las del punto triple = 1.137 mm Hg (fig. 2).

Esta forma de condensación es atractiva cuando se ha de separar de una corriente gaseosa que tenga pocos incondensables ya que cuando el hexafluoruro está muy diluido se requieren grandes presiones. Las ventajas que ofrece es que por ser la temperatura superior a  $60^\circ\text{C}$  las necesidades de refrigeración son mínimas, el equipo menos costoso y la separación se realiza en forma continua. El principal inconveniente radica en exigir un compresor para la corriente gaseosa, por lo que este

sistema no ha sido muy desarrollado a pesar de sus ventajas (42, 43).

#### Absorción de un compuesto inerte.

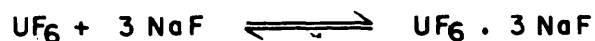
El hexafluoruro de uranio puede ser separado de corrientes gaseosas que contengan un porcentaje elevado de no condensables por absorción en un disolvente inerte y posterior destilación fraccionada. Se han empleado columnas de relleno utilizando como disolventes perfluorodimetilciclohexano ( $C_6F_{16}$ ), perfluoro-n-heptano, tricloroheptafluorobutano, etc. (2, 43, 44, 45).

Un método atractivo, si bien poco desarrollado hasta la fecha y no aplicado todavía al caso del hexafluoruro, es la desublimación en lecho fluidizado (57, 59).

#### 1.34. AGOTAMIENTO DEL $UF_6$ EN LA CORRIENTE GASEOSA.

Los gases que salen de las trampas frías contienen aún trazas de  $UF_6$  (0,05 a 0,10 % en volumen) que es convenientemente recuperar. Se han propuesto varios procedimientos pero los más utilizados son la absorción con NaF o con  $UF_4$ .

La absorción en trampas de fluoruro sódico se ha utilizado, también, como método de recogida de  $UF_6$  a partir de la corriente que sale del reactor de producción, pero no es un procedimiento económico. La separación de  $UF_6$  se basa en la reacción:





Esta reacción se lleva a cabo a 93-100°C (41, 43, 46, 47, 49, 60, 61, 74, 83). A 100°C la presión parcial de  $\text{UF}_6$  en equilibrio con la sal doble es solamente de  $2,1 \cdot 10^{-6}$  atm. por lo que es posible una recuperación casi cuantitativa.

El hexafluoruro es regenerado por calefacción de la sal doble a 400°C, temperatura a la cual la presión parcial del  $\text{UF}_6$  es superior a una atmósfera.

La reacción del  $\text{UF}_6$  con el  $\text{UF}_4$  a bajas temperaturas es un método muy atractivo para eliminar el  $\text{UF}_6$  residual de las corrientes gaseosas. En esta reacción se forman los fluoruros intermedios  $\text{U}_4\text{F}_{17}$ ,  $\text{U}_2\text{F}_9$  y  $\text{UF}_5$  (33, 43, 62, 63) que pueden después recircularse al proceso principal para ser convertidos en  $\text{UF}_6$ .

La eficacia de recuperación es aceptable en el intervalo de 70°C a 250 °C con velocidades de paso de 6 a 25 cm/seg y concentraciones del  $\text{F}_2$  y HF hasta el 17 y del 10 %, respectivamente, pudiéndose reducir la concentración del  $\text{UF}_6$  en los gases de salida por debajo de 100 ppm.

La capacidad del lecho en condiciones óptimas, oscila entre 0,10 y 0,35 grs de  $\text{UF}_6$  por gramo del  $\text{UF}_4$  dependiendo de la superficie específica de las partículas fluidizadas.

#### 1.4. ESTUDIOS CINETICOS DE OBTENCION DE $\text{UF}_6$ .

##### 1.41. CINETICA DE FLUORACION DEL $\text{UF}_4$ . ESTUDIO EN TERMOBALANZA.

La cinética de fluoración del  $\text{UF}_4$  ha sido estudiada en termobalanza con cantidades del orden de 40-90 mgrs a temperaturas entre 220 y 350°C, pues por encima de ésta, la reacción se hace tan rápida que no se puede seguir por tal proce-

dimiento (24, 8 y 89).

La fluoración del  $\text{PuF}_4$  es análoga a la del tetrafluoruro de uranio y el estudio de su cinética en termobalanza proporciona datos de interés para la reacción que aquí se trata (8, 113).

Labaton (20, 24) sigue la reacción por la pérdida de peso del tetrafluoruro, midiendo el caudal de flúor mediante un amperímetro. La reacción es, según su expresión, "del tipo de interfase esférica continuamente decreciente". Supone a los granos de tetrafluoruro todos idénticos y esféricos y según una teoría anterior (114) propone la ecuación matemática siguiente, a presión parcial de flúor y temperatura constantes:

$$-\frac{dm}{dt} = k_1 \cdot 4 \pi r^2 \quad 30.$$

Teniendo en cuenta que:

$$y = \frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 \quad 31.$$

se tendrá, realizando las operaciones convenientes:

$$(1 - y)^{1/3} = 1 - k \cdot t \quad 32.$$

en la que k es:

$$k = \frac{k_1}{r_0 \cdot \rho} \quad 33.$$

A la ecuación 32 llegan otros autores por caminos diferentes. Dicha ecuación es característica de los procesos sólido-gas en los que el paso controlante es la reacción química, cuando solo tiene lugar en la superficie externa del sólido (58, 95).

Al representar  $(1 - y)^{1/3}$  en función del tiempo se obtiene una línea recta cuya pendiente es  $k$ . Labaton observa desviaciones al principio y al final de la reacción, mientras que Vandebussche solo las tiene al final. Según este último, la desviación del principio indica una formación más lenta del  $UF_6$  que la prevista, debido al tiempo de relajación necesario para que el reactivo gaseoso reemplace al gas inerte y alcance la composición deseada en el interior de la termobalanza y de la masa reaccionante, pudiendo, en ciertos casos, ser reducido dicho tiempo introduciendo adecuadamente el flúor en el aparato.

Según la ecuación 33, el valor de la constante  $k$  debería ser inversamente proporcional al tamaño inicial de la partícula. Sin embargo, Labaton (20, 24) y Vandebussche (19) comprobaron que no era así; es más, a temperaturas de 200-300°C, prácticamente el tamaño de partícula afecta muy poco a la constante de velocidad (tabla 2), e incluso los ensayos realizados con diferentes granulometrías a temperaturas superiores, en la fluoración del  $PuF_4$  y el  $UO_2$ , que siguen el mismo modelo de reacción, esta pequeña influencia desaparece (19). Todo ello lleva a pensar que la reacción no ocurre únicamente en el exterior de la partícula.

Labaton (20, 24) encuentra que la velocidad lineal no influye en las condiciones estudiadas y Vandebussche trabaja con caudales altos para evitar la influencia de esta variable.

TABLA 2 - INFLUENCIA DE LA GRANULOMETRIA EN LA FLUORACION DEL  $UF_4$  A  $270^{\circ}C$ , SEGUN VANDENBUSSCHE.

Diámetro inicial de las partículas (micras)	-50	-100+80	-200+160	-400+315
$k \cdot 10^2$	2,86	2,44	2,17	1,925

Vandenbussche (18) y Labaton (24) coinciden en que la reacción respecto a la concentración del flúor es de primer orden, por la linealidad obtenida al representar  $k$  en función de la presión parcial del flúor (fig. 6). Steindler (89) discrepa algo de los citados autores ya que afirma que a partir de concentraciones de flúor superiores al 75 % en volumen, la presión parcial de este gas no ejerce ningún efecto. Vandenbussche (18) achaca estos resultados a defectos experimentales en la realización de los ensayos.

La influencia de la temperatura sigue la ley de Arrhenius. En la Tabla 3 se resumen las energías de activación deducidas de las representaciones  $\ln k$  vs.  $1/T$  para tetrafluoruros de uranio de distintas procedencias (fig. 7).

La dispersión de los resultados de Labaton es grande.

El mismo modelo cinético sigue la reacción del  $UF_4$  con  $ClF_3$  (2).

Vandenbussche estudió la cinética de fluoración del  $UO_2$  (7) y comprobó que seguía el modelo descrito por la ecuación 32. En el carburo de uranio ocurre lo mismo a temperaturas inferiores a  $270^{\circ}C$  (14), de acuerdo con ensayos realizados en termobalanza, pero a temperaturas superiores el proceso sigue una ley

TABLA 3 - TIPOS DIVERSOS DE  $\text{UF}_4$  UTILIZADOS EN  
LOS ENSAYOS DE TERMOBALANZA.

CARACTERISTICAS DE LOS $\text{UF}_4$ ESTUDIADOS			Energía de acti- vación. Kcal/mol	Referencia biblio- gráfica.
Tipo	Origen	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{gr}$ )		
I	Fluoruración de $\text{UO}_2$ .....	0,93	19,1	24
II	Hidratación a $2\text{UF}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y pos- terior deshidrata- ción .....	2,02	19,9	24
III	$\text{UF}_4$ sublimado .....	0,02	15,5	24
IV	Fluoruración de $\text{UO}_2$ .	2,95	18,1	8
V	Reducción del $\text{UF}_6$ ..	0,20	18,7	8

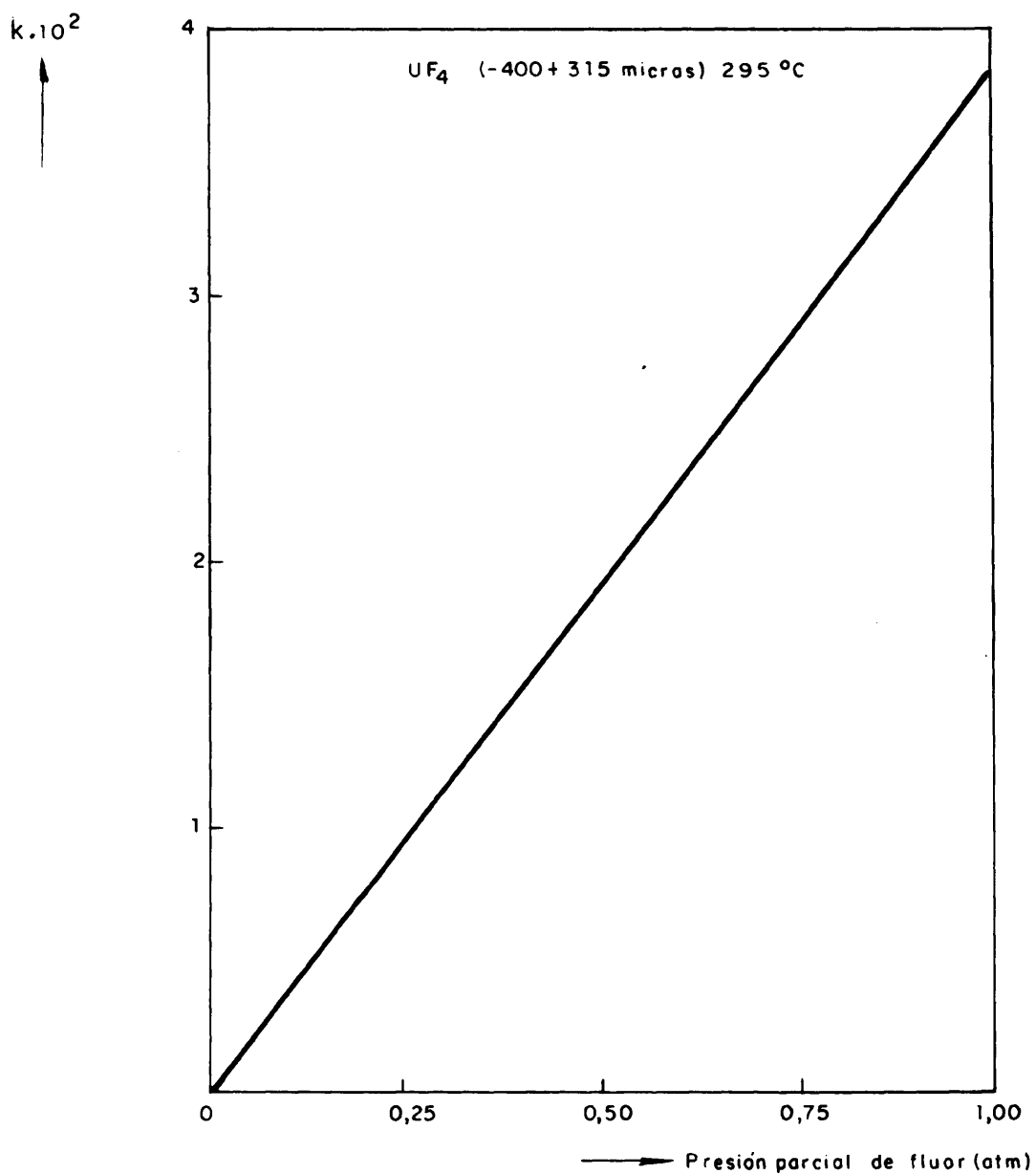


FIG.6.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL FLUOR EN LA VELOCIDAD DE REACION CON EL  $\text{UF}_4$

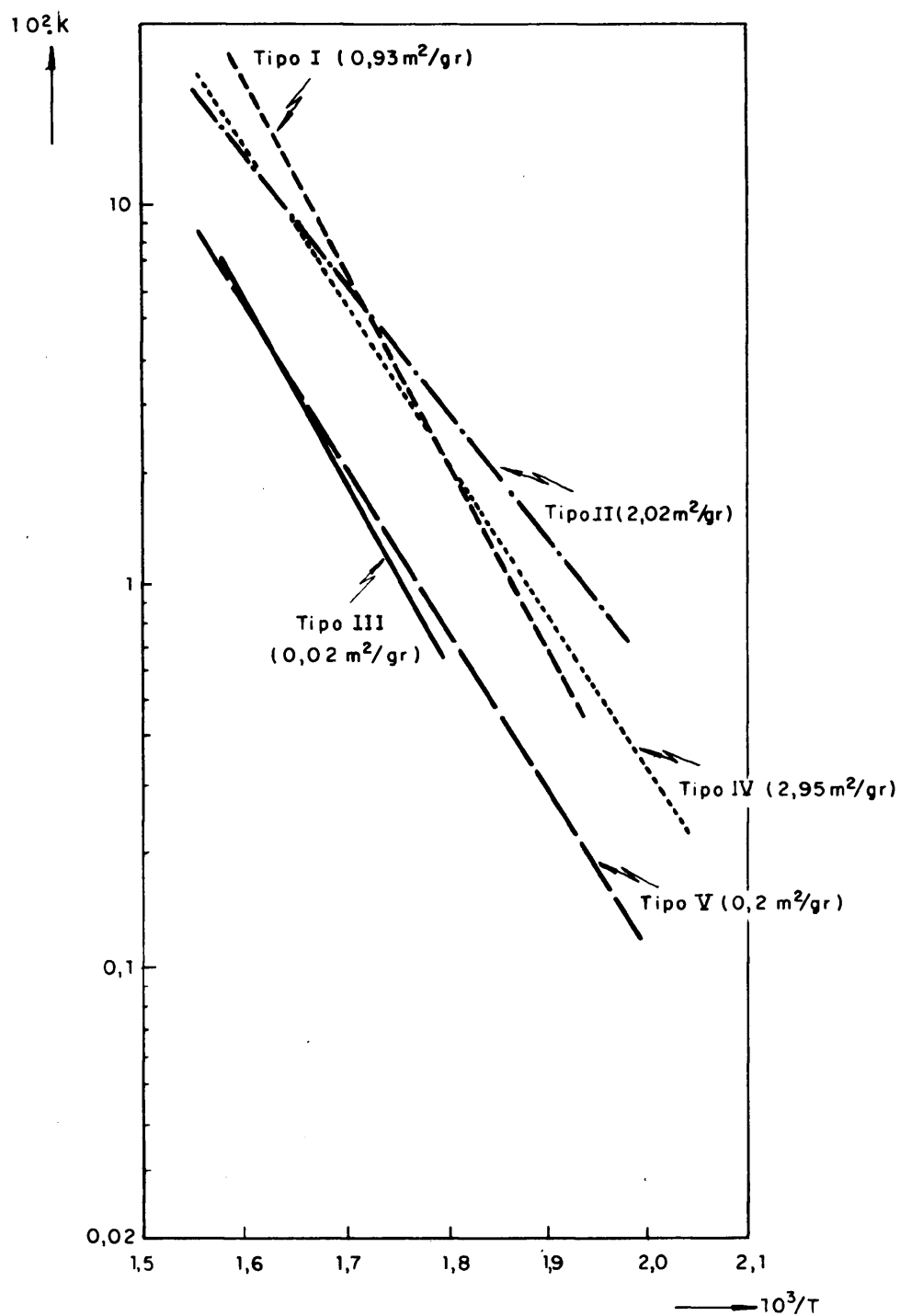


FIG. 7.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE REACCION SEGUN LABATON Y VANDENBUSSCHE.  
( Para identificación del tipo de UF<sub>4</sub>, ver tabla 3 )

parabólica.

$$(1 - y)^{1/3} = 1 - (kt)^{1/2} \quad 34.$$

#### 1.42. APLICACION DEL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.

Por sus características de isothermicidad, buena disipación del calor (105, 116, 117) y óptimo contacto sólido-gas (118, 119) este tipo de reactor puede encontrar amplia utilidad en el establecimiento de las características cinéticas de sistemas reaccionantes (111, 115) y sus datos pueden aplicarse más directamente a reactores industriales de lecho fluidizado (120, 121).

Este reactor no ha sido empleado para ensayos cinéticos de fluoración de  $UF_4$  con  $F_2$  y en la bibliografía tan solo se ha encontrado un estudio cinético en lecho fluidizado discontinuo con respecto al sólido: la oxidación de  $UF_4$  con oxígeno (31).

En el reactor, en un momento dado, se cumple que:

$$- \frac{dW}{dt} = k_2 \cdot W \quad 35.$$

Los ensayos se realizaron con un exceso de oxígeno de forma que su presión parcial era constante a lo largo del reactor y del tiempo. Si se admite que las características del sólido son las mismas a lo largo del proceso se obtiene, al inte-



grar 35 entre el momento inicial y un tiempo t:

$$\ln \frac{W_0}{W} = k_2 \cdot t \quad 36.$$

Los datos experimentales se ajustan satisfactoriamente a esta ecuación.

En este reactor se presentan dos problemas importantes cuya solución es preciso abordar: el tipo de flujo del gas y la segregación de los sólidos inertes con los que es necesario mezclar el  $UF_4$  (81).

En el lecho fluidizado el gas atraviesa el lecho principalmente en flujo de pistón, con algo de mezcla y burbujeo (100, 101). Para la estimación de los flujos correspondientes es necesario suponer un cierto modelo teórico.

Varios autores (96, 97, 98, 99, 102) proponen el modelo de dos compartimentos (fase densa y fase dispersa) con intercambio gaseoso los dos (118).

Topchieva y Planovskaya (103) han presentado una solución interesante desde el punto de vista práctico ya que permite el cálculo del porcentaje de mezcla del gas (fig. 8) por medio de la ecuación:

$$\phi = \frac{\overline{OB}}{\overline{OC}} = 0.008 \frac{Re^{1.8}}{\sqrt{\frac{L}{D}}} \quad 37.$$

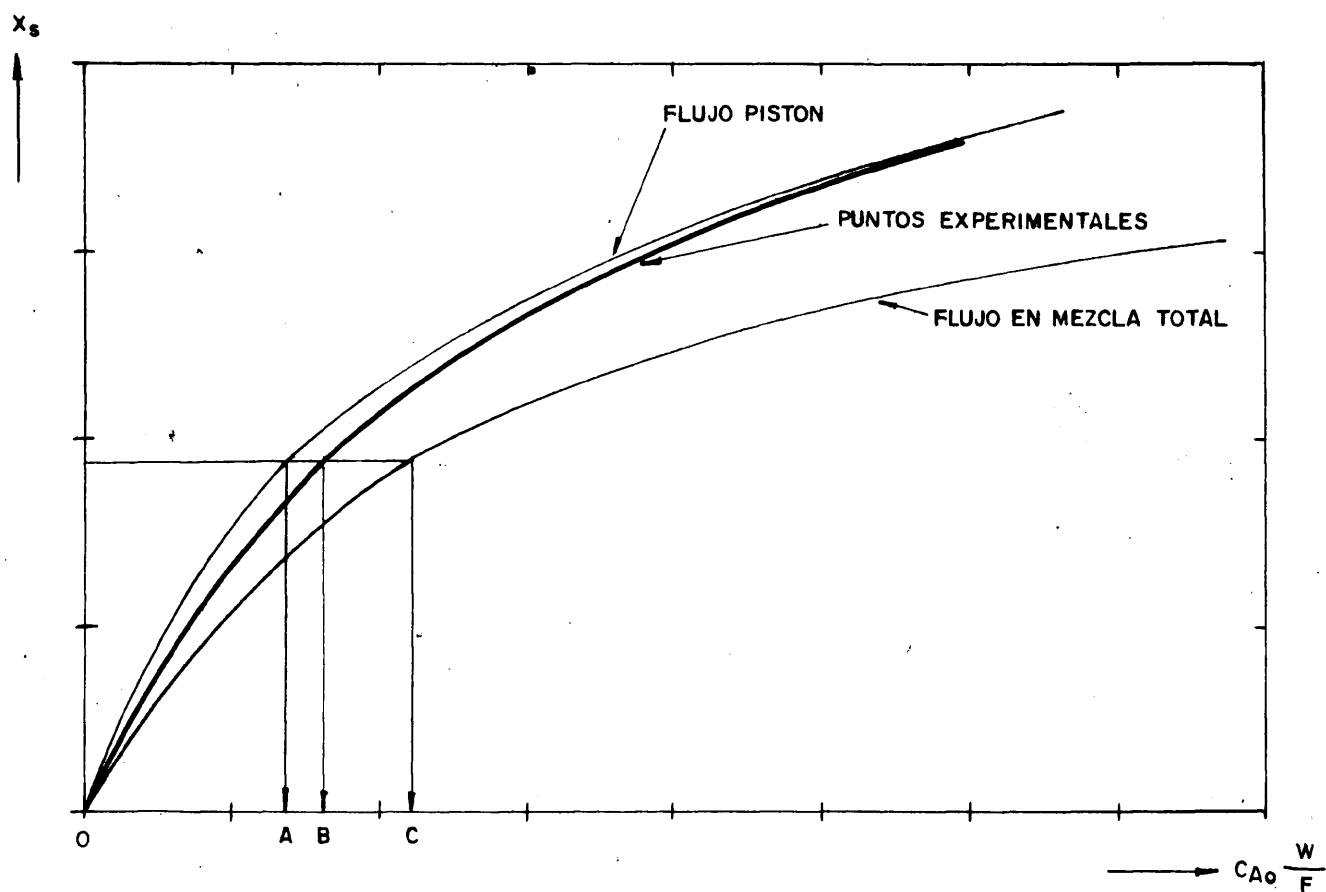


FIG. 8.- MODELO DE TOPCHIEVA Y PLANOVSKAYA PARA ESTABLECER EL TIPO DE FLUJO DE GAS.

Algunos autores (81, 104-112, 131-134), al estudiar fluidodinámicamente mezclas de dos compuestos de distinta densidad o compuestos con granulometría variada, encontraron que se producía una segregación de dichos productos. Así, Leva (104) observó que en mezclas de arena y magnetita de densidades 2,6 y 5,0 gr/cm<sup>3</sup>, respectivamente, el componente más denso se concentraba en la parte inferior de la columna. La cuantía de la segregación parece depender de la composición de la mezcla y se favorece mediante vibración.

Cuando ésto ocurre resulta difícil establecer con precisión la velocidad mínima de completa fluidización (105, 106).

Leva trató de correlacionar (106) las velocidades a las que la segregación es máxima con las velocidades de completa fluidización de cada uno de los componentes, encontrando que la primera tenía un valor intermedio con respecto a las otras dos. Para evitar la segregación propone el uso de agitadores en el interior de los lechos o que éstos tengan forma troncocónica.

## 2. CONVENIENCIA DEL EMPLEO DEL LECHO FLUIDIZADO EN LA FLUORACION =====

### DEL $UF_4$ . =====

De todos los reactores que han sido utilizados para obtener el  $UF_6$  (apartado 1.3 2), el lecho fluidizado es el más atractivo de todos tanto para la producción industrial del  $UF_6$  como para conocer la cinética de la reacción.

El movimiento violento y rápida redistribución de los sólidos hacen de él un sistema notablemente isoterma, con lo que la reacción se puede controlar fácilmente. Al no haber "puntos calientes" ni "fríos" en su interior, se evitan los problemas de sinterización y de formación de fluoruros intermedios.

El ser un reactor isoterma le convierte en un aparato adecuado para obtener la cinética de la reacción con la ventaja de que los datos en él obtenidos son fácilmente extrapolables para el diseño y operación de los reactores de producción, cosa que no ocurre cuando se hace la cinética en termobalanza.

Asimismo para reacciones fuertemente exotérmicas, como la que aquí se trata, presenta la ventaja de la fácil disipación del calor.

Otra característica de este reactor es el buen contacto sólido-gas que le convierte en un sistema muy eficaz para obtener altas conversiones de los reactivos, si bien el gas al atravesar el lecho suele tener algo de burbujeo.

Este reactor puede funcionar continuamente y con grandes ventajas sobre otros tipos de reactores ya que los sólidos pueden ser alimentados y sacados de una manera fácil, como si se

tratase de un fluido, con lo que disminuyen los costes de manejo de dichos sólidos. Por el flujo de mezcla total que éstos tienen cuando se requiere una elevada conversión del sólido se necesitan utilizar reactores con gran tamaño, pero este problema desaparece en el presente caso, ya que al desaparecer el sólido con la reacción no hay salida de él y se evita este problema.

En este tipo de reactor se puede tratar  $\text{UF}_4$  impuro proveniente de los concentrados de uranio, previa reducción y fluoruración, cosa que no se ha podido conseguir en los otros reactores empleados para obtener  $\text{UF}_6$ .

La elección de este reactor está especialmente indicada en este caso, en el que el  $\text{UF}_4$  proviene de la fluoruración del  $\text{UO}_2$  en lecho fluidizado y por tanto el  $\text{UF}_4$  es fácilmente fluidizable por tener un tamaño y esfericidad muy adecuados y encontrándose sin finos (partículas de diámetro inferior a 40 micras) con lo que se evita otro de los problemas asociados a este tipo de aparato: las características que debe cumplir el sólido.

Finalmente y debido a los atractivos de este reactor, en los últimos años se han desarrollado enormemente las técnicas de fluidización, pudiéndose decir que se han superado gran parte de los inconvenientes. Así, la filtración de los gases, la placa distribuidora del gas, etc. ... son problemas que están prácticamente resueltos (123, 124, 125).

### 3. DESCRIPCION DEL EQUIPO UTILIZADO EN FLUORACION.

=====

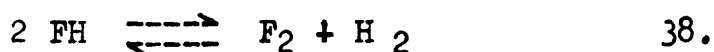
#### 3.1. INSTALACION GENERAL.

El equipo para llevar a cabo los ensayos cinéticos de producción de hexafluoruro de uranio consta de los grupos de aparatos o instalaciones siguientes (fig. 9):

1. Celda electrolítica de producción de flúor.
2. Sistema de purificación del flúor.
3. Fluorador de lecho fluidizado.
4. Trampas frías de recogida del hexafluoruro de uranio.
5. Torre de lavado de los gases residuales.
6. Panel de control.

El flúor es generado en una celda electrolítica de 500 amperios en la que los ánodos son de carbón no grafitado, el cátodo de monel y el diafragma de malla de cobre. Esta celda, del tipo de temperatura media, tiene un intervalo de operación de 80 a 110°C. La composición del electrolito tiene una relación molar HF/KF entre 1,8 y 2,1, lo que equivale a un 39-42 % en peso de HF. Este electrolito contiene, además, un 1 % de LiF, para disminuir la polarización de los electrodos.

El baño electrolítico se empobrece paulatinamente en HF ya que éste se descompone según la reacción:



por lo que al cabo de un cierto tiempo de operación se adiciona fluoruro de hidrógeno en forma de gas, desde un evaporador, para

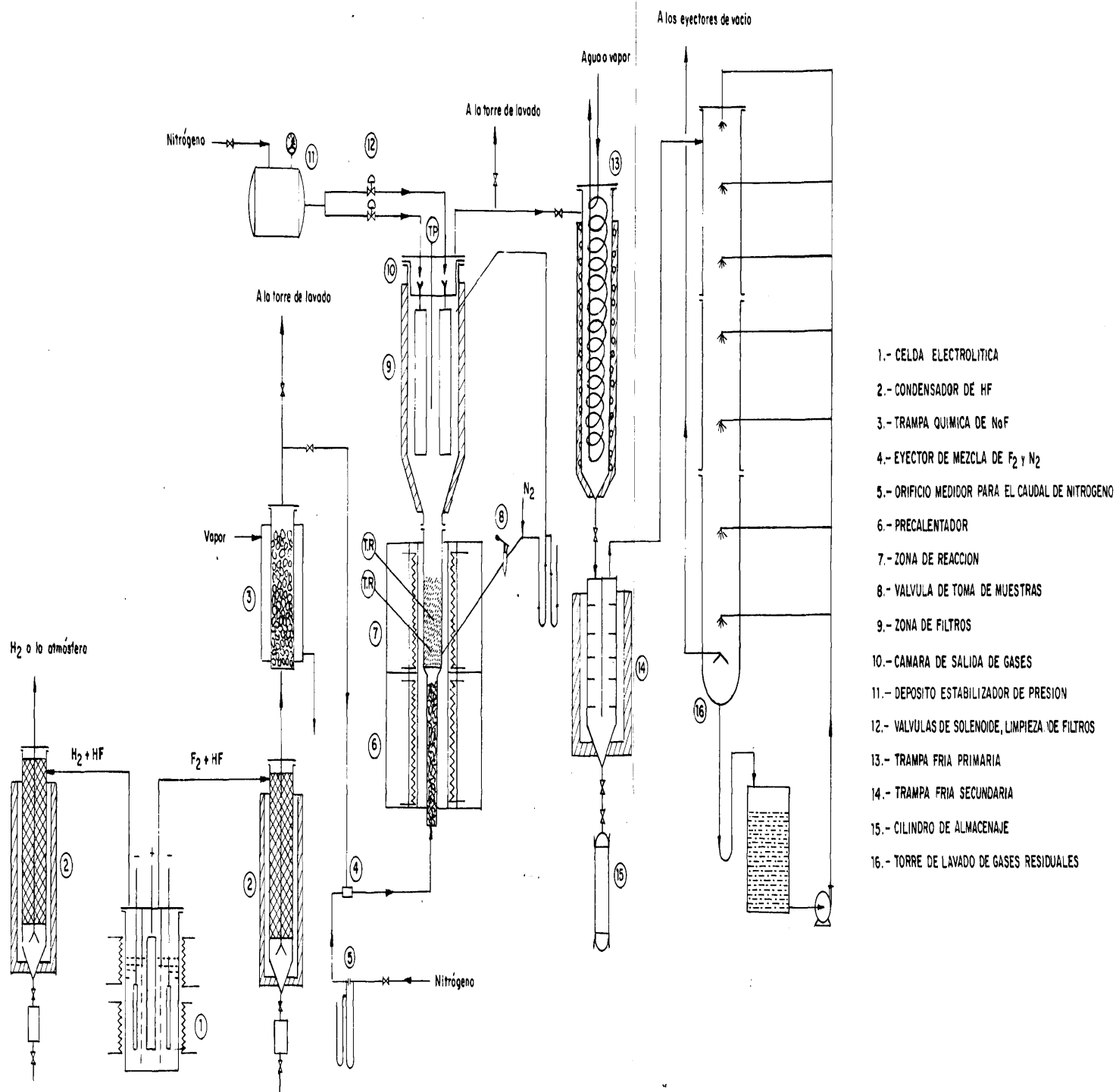


FIG. 9.- ESQUEMA DE LA INSTALACION GENERAL DE FLUORACION

mantener la composición del baño en los límites citados.

A temperatura ambiente el electrolito es sólido (fig. 4), pero es necesario tenerle completamente fundido para la producción de flúor. Así, pues, su calefacción se realiza exteriormente mediante resistencias eléctricas alojadas en ladrillos refractarios. Como el potencial de descomposición del HF es de 2,85 voltios y se trabaja, para vencer las polarizaciones y caídas de tensión en el electrolito, a 8-12 voltios, se genera calor, debido a esta sobretensión, del orden de 500 Kcal/hr x 100 Amp. por lo que la temperatura de la celda aumenta durante su funcionamiento. Sin embargo, debido a la pequeña intensidad con que trabaja y a la corta duración de su funcionamiento para las experiencias cinéticas, no es necesaria su refrigeración.

Las corrientes gaseosas del flúor e hidrógeno así generadas suelen llevar un 10 % en fluoruro de hidrógeno que se reduce hasta un 4 %, aproximadamente, por condensación mediante la refrigeración de aquéllas a una temperatura de  $-60^{\circ}\text{C}$ , la cual se lleva a cabo en dos recipientes, trampas frías, en las que exteriormente se carga nieve carbónica. El conjunto está aislado del exterior mediante un aislamiento de lana de basalto de 32 mm de espesor. El FH así condensado es transvasado por gravedad a un pequeño depósito de donde es posteriormente eliminado.

El hidrógeno producido es expulsado a la atmósfera y el flúor es diluido con nitrógeno en un eyector, en donde el caudal de nitrógeno induce a la corriente de flúor, venciendo así la pérdida de carga de la línea celda-reactor; asimismo este eyector da algo de presión a la salida de los gases, lo que



ayuda a vencer la pérdida de carga del siguiente tramo de la instalación. Este caudal de nitrógeno está prefijado en cada experiencia. La corriente gaseosa de flúor y nitrógeno llega a la parte inferior del reactor a través de una tubería de monel de 12 x 16 mm. La descripción detallada de este reactor se expone en el apartado 3.2.

El hexafluoruro de uranio se filtra a través de filtros de metal poroso sinterizado, saliendo del reactor por una tubería de monel de 18 x 22 mm calentada con una cinta de amianto a la que se ha cosido una resistencia eléctrica para evitar que el hexafluoruro condense y tapone la tubería. La corriente gaseosa es llevada a dos trampas frías conectadas en serie en donde es retenido el hexafluoruro en forma sólida.

La trampa fría primaria es un recipiente cilíndrico de 120 cm de altura y 23 cm de diámetro, en el que los gases son enfriados por debajo de 50°C. A este fin dicha trampa tiene dos serpentines, uno por su interior y otro en el exterior, soldado a la pared, por los que se hace circular agua a 10-15°C. Los gases pasan de este condensador a la trampa fría secundaria situada inmediatamente al lado de la primaria y de monel como ella. Esta trampa, de forma cilíndrica con aletas en el interior, está refrigerada exteriormente con nieve carbónica y toda ella, como la anterior, aislada térmicamente con lana de basalto de 32 mm de espesor.

Cuando las trampas se llenan de hexafluoruro se procede a desalojar éste mediante licuación, conseguida haciendo circu-

lar vapor por los serpentines de la primaria y por el exterior de la secundaria, y caida por gravedad al depósito de almacenaje.

Los gases de salida de estas trampas, constituidos por nitrógeno, flúor no reaccionado y hexafluoruro no condensado, se lavan en una torre de 30 cm de diámetro y tres metros de altura en la que entran por la parte superior. Como agente de lavado se pulveriza una solución de NaOH en agua al 10 % que se recircula mediante una bomba centrífuga.

Finalmente, el gas residual llega a un eyector que origina la adecuada depresión para que circulen los gases a lo largo de la instalación. Así, pues, todo el equipo funciona a depresión ya que es preciso, con el fin de evitar explosiones en la celda, mantener en la cámara anódica una sobrepresión muy pequeña o nula respecto a la atmósfera.

El eyector estuvo situado, en un principio, entre las trampas de recogida del  $\text{UF}_6$  y la torre de lavado pero después, debido a las condensaciones de  $\text{UF}_6$  en los difusores, se colocó a continuación de la torre. También, en este caso, hubo dificultades inicialmente por arrastre de NaOH y por la incompleta eliminación del  $\text{UF}_6$ , por lo que hubo de aumentar el caudal de riego de la columna de lavado, poner un recipiente de recogida de NaOH y utilizar dos eyectores en paralelo, de forma que cuando uno se obtura funciona el otro. El aumento de los diámetros de las boquillas inductoras y difusoras, redujo también los atascos de dicho sistema de vacío.

El flujo de aire inductor en los eyectores se regula de manera que la depresión producida por ellos compense continuamente la pérdida de carga del gas en la instalación de fluoración. Dicha regulación es crítica y se debe variar a lo largo del tiempo ya que la pérdida de carga en el lecho fluidizado varía durante cada experiencia por irse consumiendo el sólido reaccionante,  $UF_4$ .

El panel de control (fig. 10) consta de cinco indicadores reguladores de temperatura. Uno de  $-80 \pm 80^\circ C$  permite conocer la temperatura de las trampas frías. Otro de 250 a  $650^\circ C$  permite apreciar  $1^\circ C$  en el lecho del reactor. Los otros tres, de 0 a  $1.000^\circ C$ , sirven para conocer la temperatura de los hornos. Asimismo, están instalados los amperímetros, pilotos, fusibles e interruptores necesarios para el control del proceso, así como un conmutador de 6 puntos (para las diversas tomas de temperatura), interruptores para las mantas calefactoras y válvulas de solenoide para la limpieza de filtros.

Asimismo, hay 6 manómetros diferenciales de una sola rama para conocer: la presión del flúor a la salida de la celda, el vacío en la zona de filtros del reactor, la pérdida de carga en el lecho, el caudal de nitrógeno y la sobrepresión en el orificio medidor del  $N_2$ . También están instaladas las válvulas de control de flujo y dos caudalímetros de purgas para las medidas de presión, ya que, debido al carácter corrosivo del gas, es necesario proteger los manómetros con pequeños caudales de  $N_2$  que no modifican la lectura pero evitan que el flúor retroceda hasta el manómetro.

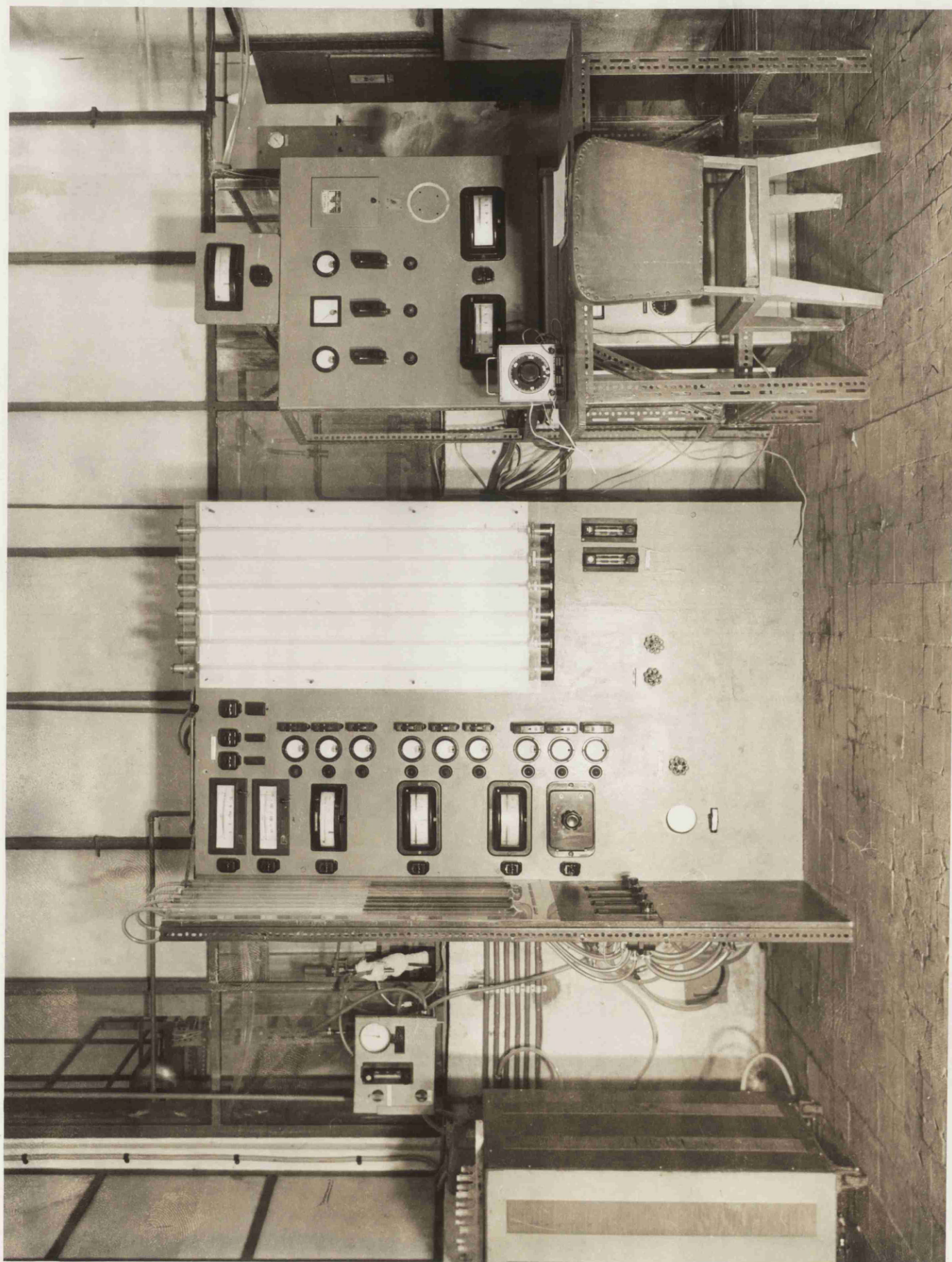


FIG. 10.— PANEL DE CONTROL

### 3.2. EL FLUORADOR DE LECHO FLUIDIZADO.

Está constituido por el cuerpo del reactor con todos sus componentes esenciales y por los hornos calefactores del mismo. En la figura 11 se muestra una fotografía del reactor.

En el reactor se distinguen cuatro espacios diferentes:

A: Precalentador de gases.

B: Zona de reacción.

C: Zona de filtración.

D: Cámara de salida de gases.

El precalentador de gases es un tubo de monel cuyas dimensiones figuran en la tabla 4, junto con las de las otras partes del reactor; está relleno con viruta de monel para que el calentamiento sea más efectivo. El precalentador es necesario para que los gases lleguen a la zona de reacción con la temperatura adecuada para que se fluidize el lecho. De no haber precalentador, el lecho no tendría una temperatura uniforme en los primeros centímetros desde la placa y podrían formarse fluoruros intermedios, dado que la formación de éstos ocurre por debajo de 350°C.

Los gases pasan a la zona de reacción mediante una placa difusora. Esta zona está embriada para permitir la carga y descarga del producto y va unida a la zona de filtros mediante una zona troncocónica de medida tal que la pared de esta última tiene una inclinación con respecto a la horizontal de 70°, con lo que se impide la retención del sólido fuera del lecho fluidizado (122).



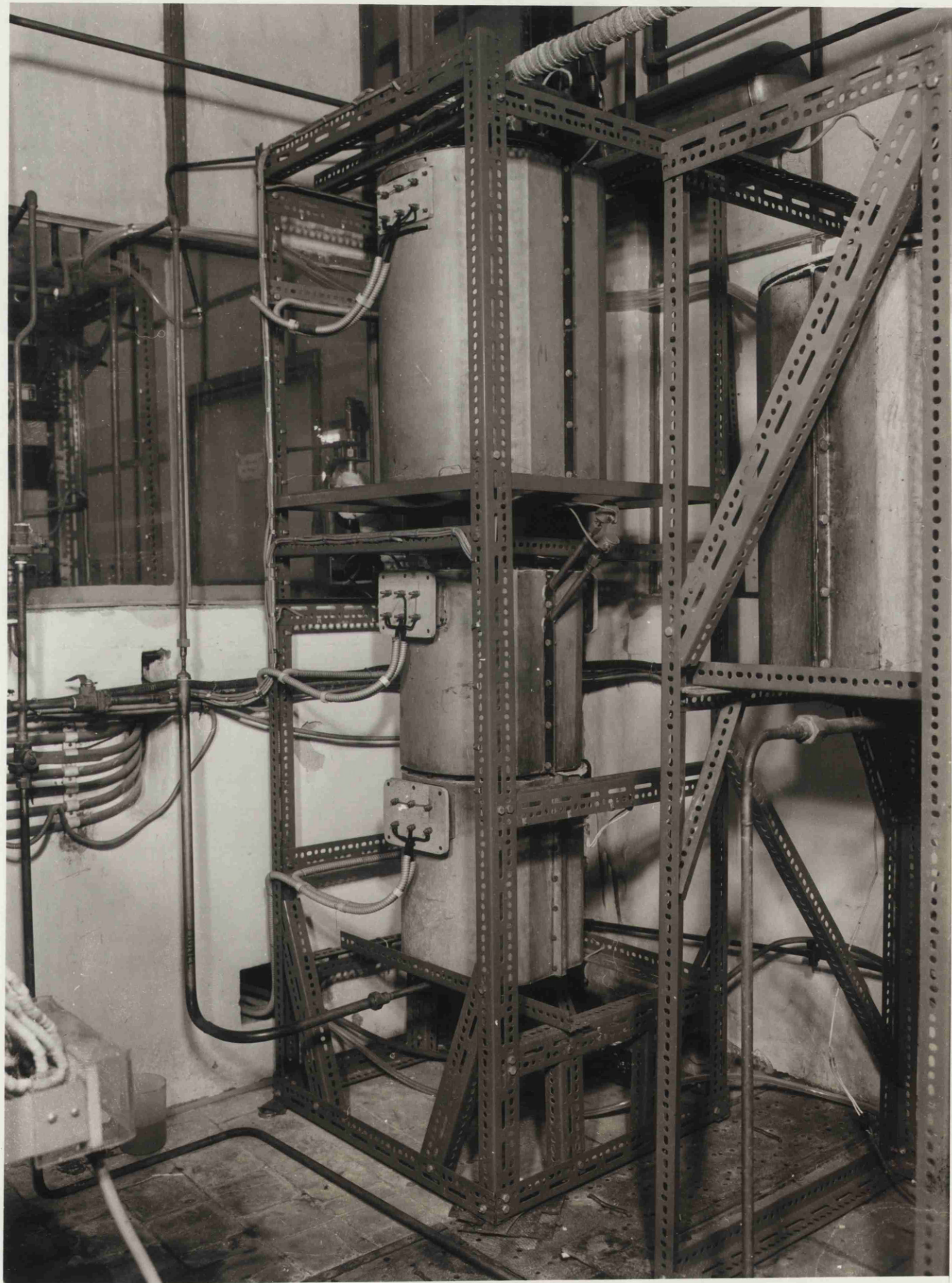


FIG. 11.- VISTA DEL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

TABLA 4 - DIMENSIONES DE LAS PRINCIPALES ZONAS DEL FLUORURADOR.

Parte del reactor.	Diámetro (mm)		Altura (mm)
	Interno	Externo	
Zona de precalefacción	51	59	550
Zona de reacción	64	70	370
Zona de filtros	190	194	630
Cámara de salida de gases.	180	186	100

La zona de salida de gases va introducida en la zona de los filtros para que los eyectores de limpieza de éstos (fig. 14) se encuentren en una zona caliente en la cual es imposible la condensación del hexafluoruro.

Los componentes esenciales del fluorador (fig. 12) son:

1. Placa distribuidora del gas.
2. Válvula de toma de muestra.
3. Conducciones de llegada y salida de gases, tomas de presión.
4. Equipo de filtración de gases.
5. Medida de temperatura.
6. Control de flujos.
7. Hornos calefactores.

La placa difusora del gas y soporte del lecho de sólidos es del tipo de campanas de borboteo con taladros al nivel de la

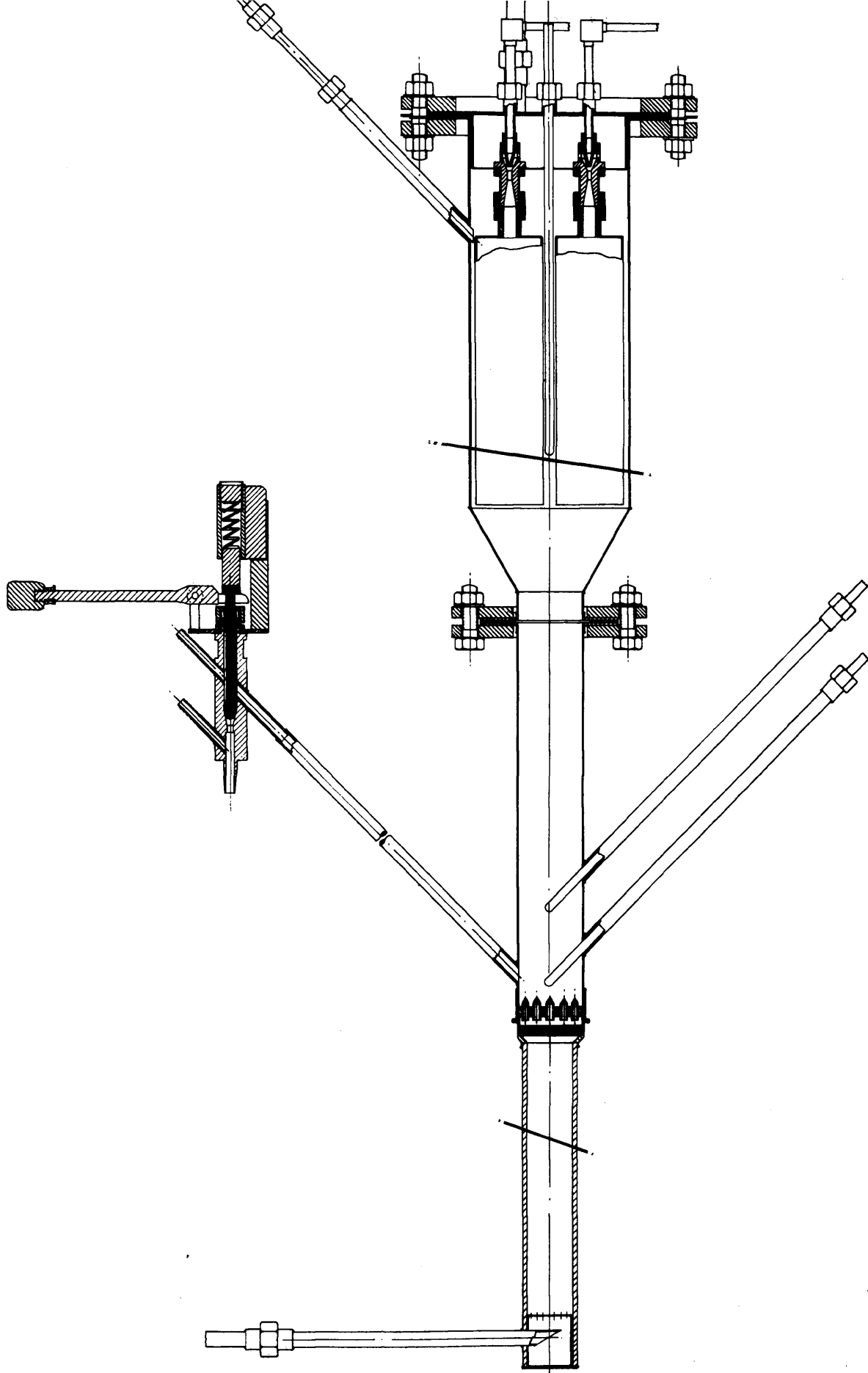


FIG.12.- ESQUEMA DEL REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO

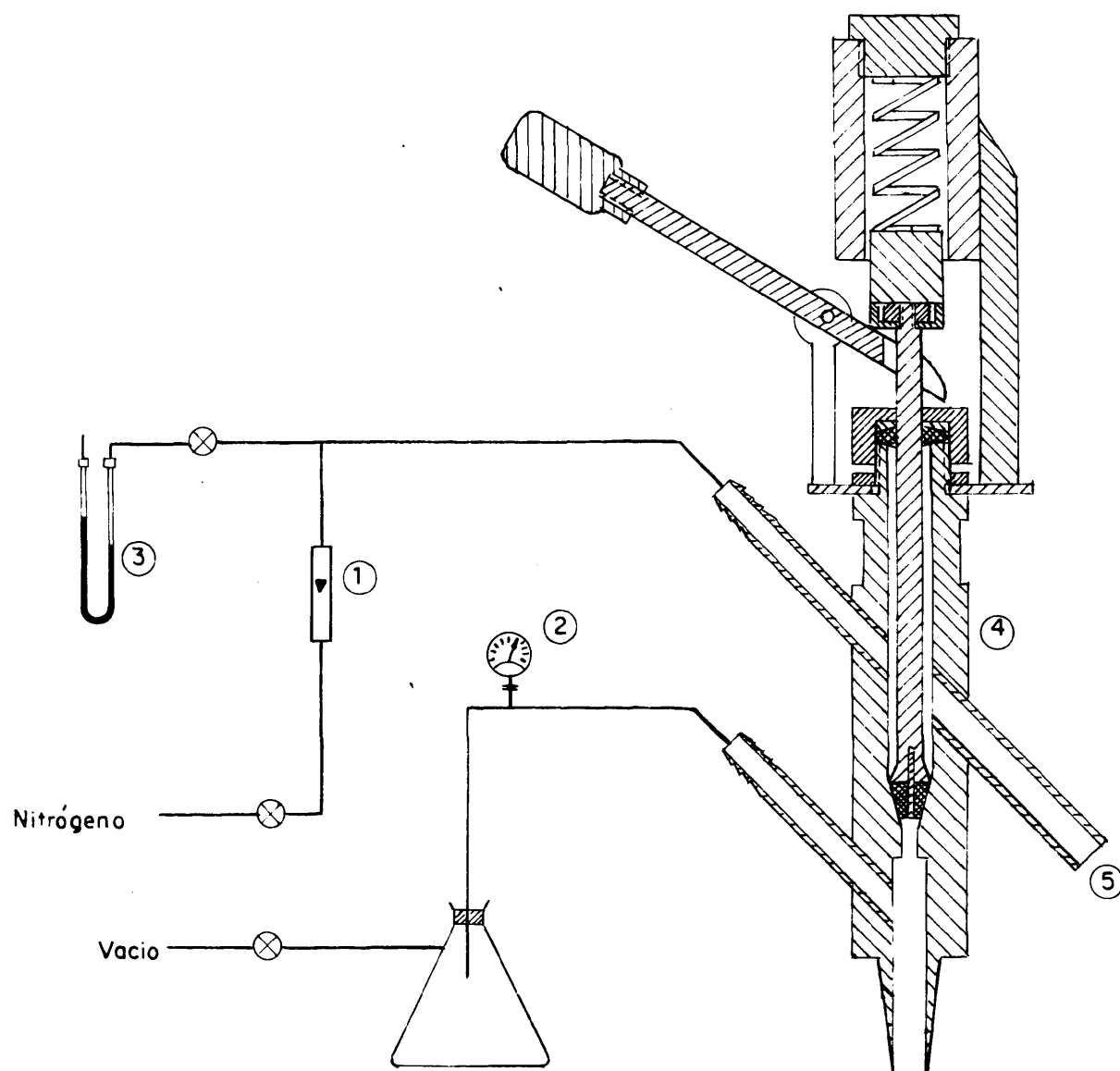


placa por los que el gas sale en dirección completamente horizontal (123). Este modelo se ha mostrado eficaz para los fines propuestos ya que facilita una buena agitación de los sólidos evitando la segregación de los más densos e imparte al gas una pérdida de carga pequeña (apartado 4.4). Inmediatamente por debajo de esta placa hay otra de viruta de monel prensada, de 5 mm de espesor, que impide que el sólido caiga a través de las campanas y, de esta forma, se pierda sólido durante la reacción ya que el espacio entre las dos placas se llena de corindón (por caída a través de campanas) que impide la posterior caída de más producto.

Los datos más importantes de las campanas de borboteo que en su parte superior son puntiagudas para evitar la retención de sólido inmóvil, son:

Diámetro interior .....	6 mm
Diámetro exterior .....	8 mm
Altura total .....	29 mm
Número de campanas en la placa .	22
Número de taladros por campana .	8
Diámetro del taladro .....	0,8 mm

La válvula de toma de muestra (fig. 13) permite extraer del lecho unos gramos del sólido en un momento dado. Para ello, está unida al reactor mediante un tubo de monel de 12 x 16 mm que tiene una inclinación de 45° y que lleva un racor de unión especial que permite limpiar el tubo cuando es necesario y hace que la válvula siempre quede paralela al eje del reactor.



- 1.- Rotámetro de purgas
- 2.- Mano-vacuómetro
- 3.- Pérdida de carga en el lecho
- 4.- Válvula de toma de muestras
- 5.- Tubo de unión al reactor

FIG. 13.- ESQUEMA DE LA VALVULA DE TOMA DE MUESTRAS Y DE SUS ACCESORIOS.

El asiento de la válvula divide a ésta interiormente en dos zonas (fig. 13). La superior tiene el tubo de llegada del sólido del reactor en el momento de toma de muestra y una oliveta por la que entra el nitrógeno para limpiar el tubo anterior, una vez hecho el desmuestre, y para la toma de presión.

La parte inferior tiene la salida según el eje de la válvula, en forma troncocónica a fin de acoplar los matraces de vidrio de recogida de la muestra. Hay un segundo tubo, que va conectado al vacío mediante un matraz estabilizador de la depresión durante la toma, un manoreductor y una válvula de vidrio.

El gas reaccionante llega al reactor por una conducción de monel de 12 x 16 mm que entra al reactor a 31 mm del borde inferior penetrando hasta la mitad del tubo en donde acaba en forma biselada con un ángulo de 30° sobre la horizontal para una mejor distribución del gas.

Los gases convertidos abandonan el aparato desde la cámara de salida de gases por un tubo del mismo material de 18 x 22 mm, que se encuentra calorifugado.

La pérdida de carga del lecho fluidizado se mide por dos tomas de presión unidas a un manómetro diferencial. La inferior utiliza el tubo de toma de muestra que sale del lecho a 36 mm de la placa. La toma de presión superior, utilizada también como punto de medida de la depresión en el reactor, está situada a 120 mm del límite superior de la zona de filtros.

Por ambas tomas de presión se introducen flujos de nitrógeno para impedir el atascamiento por entrada de sólidos

y la corrosión por entrada de flúor. Estos flujos se controlan con medidores de purga.

En la zona de reacción hay dos termómetros de resistencia protegidos por vainas de monel que entran en el reactor a 64 y 130 mm de la placa difusora. Su inclinación es de 45°. Las vainas metálicas de 5 x 9,5 mm están en el interior de tubos de 12 x 16 mm soldados al reactor y que permiten la mayor o menor introducción de las vainas de los termómetros de resistencia. Estas contienen en su interior dos elementos sensibles de platino que van enrollados en un elemento cerámico. Las bornas de estos elementos sensibles están soldadas a dos alambres de plata, para que la línea no modifique el valor de la resistencia del elemento de platino, que salen al exterior enfundados en soportes cerámicos. En la zona de los filtros hay un termopar de cromel-alumel que entra verticalmente en el centro de dicha cámara, envainado en un tubo de monel de 7,5 x 9 mm.

La eliminación de los finos arrastrados por la corriente gaseosa de fluidización se lleva a cabo en dos filtros de monel poroso sinterizado (fig. 14) suministrados por la firma Pall del Reino Unido. Su designación en el catálogo del fabricante es B-12-18-G y sus características principales son:

Longitud .....	46 cm.
Superficie unitaria de filtración .....	647 cm <sup>2</sup> .
Sección .....	elíptica.
Tamaño medio del poro ..	10 micras.

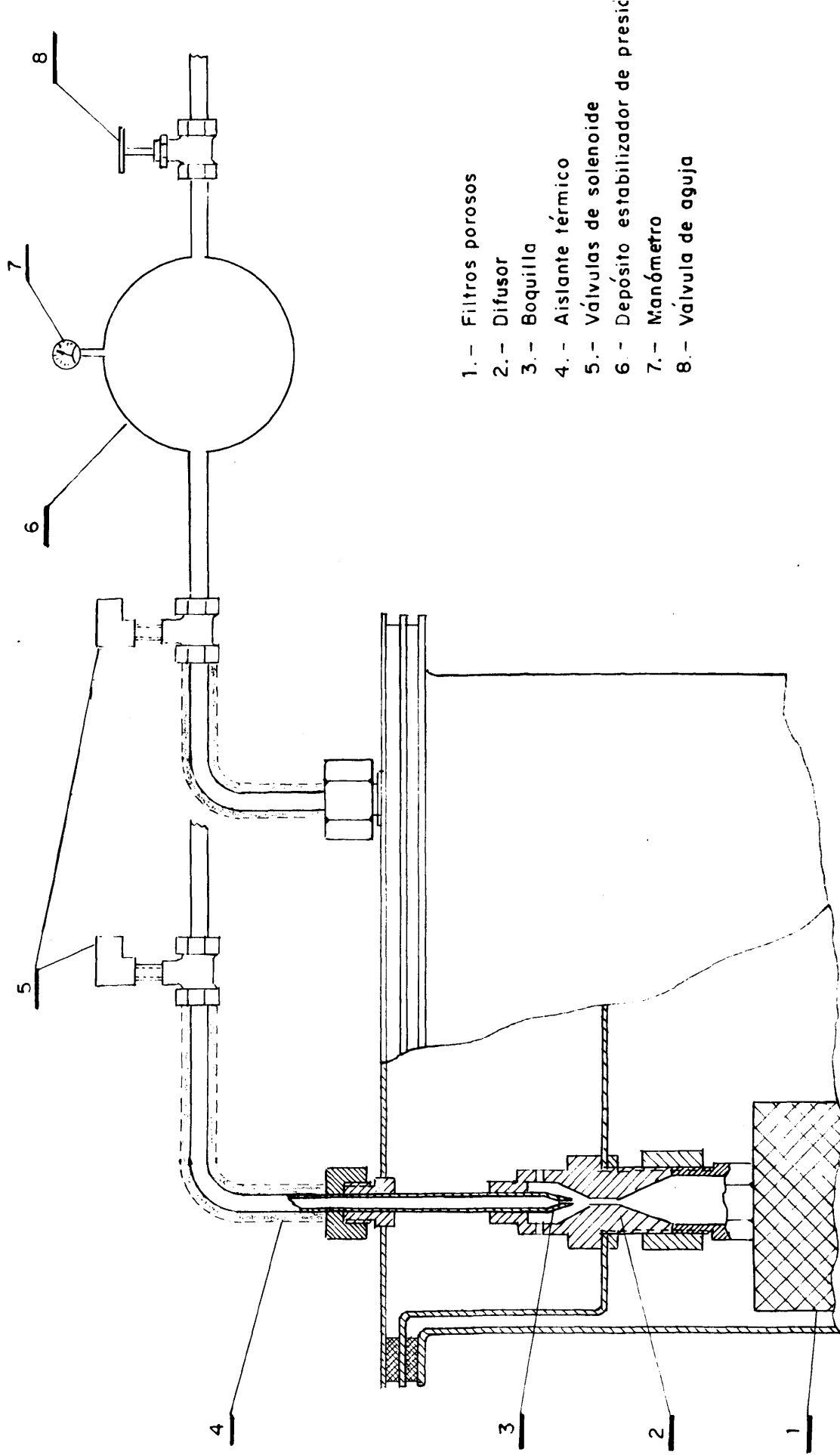


FIG.14.- ESQUEMA DEL SISTEMA DE LIMPIEZA DE LOS FILTROS POROSOS (125)

Los filtros están situados en posición vertical en la parte superior del reactor (zona de filtros) y se limpian periódicamente durante cada experimentación, introduciendo una corriente en sentido contrario al de la filtración de forma que la torta de finos adherida a ellos se desprende y cae en el seno de la masa fluidizada (124). El nitrógeno de limpieza se hace llegar al reactor a través de boquillas eyectoras con las que se consigue una notable simplificación del equipo según una técnica ya puesta a punto (124, 125). Las principales dimensiones de estos eyectores son las siguientes:

Diámetro de la boquilla .....	1,5 mm.
Diámetro del difusor .....	3,0 mm.
Distancia boquilla-difusor ....	6,0 mm.
Longitud del difusor .....	10,0 mm.

Los dos filtros se limpian sucesivamente por separado utilizando para cada uno un eyector (fig. 14). La introducción de aire se origina por dos interruptores que accionan las válvulas de solenoide de las respectivas líneas de alimentación del flujo de limpieza.

Para evitar la caída paulatina de la presión del aire entre la primera y la última limpieza, el suministro se realiza desde un depósito estabilizador o acumulador de acero inoxidable de 14 litros de capacidad. La dimensión del orificio de la boquilla y la presión existente en el depósito establece el caudal del aire que se introduce al filtro en sentido contrario al de filtración (124). Se ha demostrado que este caudal debe ser cuidadosamente controlado dentro de ciertos límites pues fuera de ellos las limpiezas son defectuosas y pueden, incluso, deteriorar definitivamente al filtro (124).

El caudal inductor del eyector de limpieza se regula, pues, con un manómetro de membrana situado en el depósito estabilizador cuya presión se ajusta a un valor precalculado.

El caudal de fluidización se obtiene prefijando la temperatura de trabajo, velocidad lineal del gas y concentración del flúor; con ésto, y conocido el caudal de flúor producido por una determinada intensidad de corriente, se obtiene el caudal necesario de nitrógeno para diluir el flúor a las condiciones deseadas fijando la diferencia manométrica en un orificio medidor previamente calibrado.

El aporte calorífico al reactor se realiza por medio de dos hornos, uno en la zona de precalentamiento y otro en la zona de reacción. Los hornos constan de un soporte metálico de acero refractario que sostiene 8 ladrillos refractarios de 200 x 100 x 20 mm, con 8 canales por ladrillo, en donde va alojada la resistencia enrollada de hilo Kantel A (fig. 15).

El horno precalentador tiene seis resistencias de 28  $\Omega$  cada una conectadas 3 a 3 en estrella con una potencia total de 3,56 Kw. El horno de la zona de reacción tiene tres resistencias de 60  $\Omega$  conectadas en triángulo proporcionando una potencia de 2,5 Kw. Ambos hornos llevan un aislamiento de termite de 80 mm de espesor. Las bornas de las resistencias van a una caja de conexionado con dos ventanas perforadas para facilitar la convección del aire. La zona de filtros está aislada del exterior por una manta de amianto de 20 mm de espesor ya que no es necesario horno calefactor en esa zona, pues los gases llegan a 400-500°C y es imposible que condense el hexafluoruro o que se produzcan otras irregularidades.

SECCION POR "A-A"

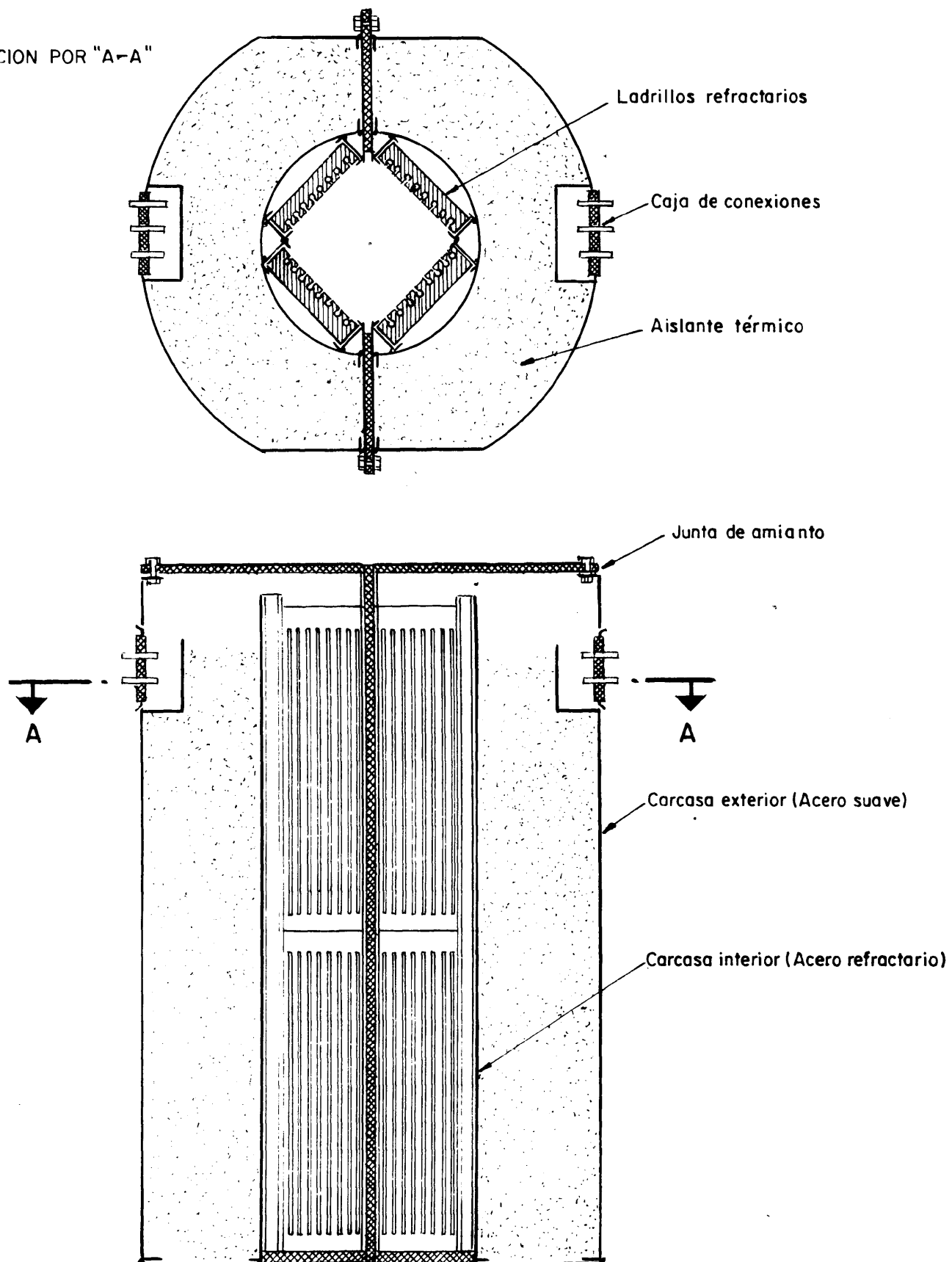


FIG.15.- HORNO DEL REACTOR DE FLUORACION.



Para mantener el nivel térmico adecuado en la zona de reacción cuando la temperatura tiende a subir por el calor generado en la reacción química, se dispone de una refrigeración externa del reactor mediante una corriente de aire comprimido distribuido por tres boquillas situadas al nivel de la placa difusora.

### 3.3. PUESTA EN MARCHA, OPERACION Y PARADA.

Cada experiencia de fluoración se comienza cargando el reactor con una mezcla de  $\text{UF}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$  de características prefijadas y cerrando la brida de carga del reactor. A continuación se hace funcionar la celda electrolítica, aumentando paulatinamente la intensidad hasta conseguir las condiciones prefijadas y estacionarias para la experiencia. El flúor así producido se le manda a la torre de lavado de gases que se pone a funcionar en el momento que comienza la producción de flúor.

A continuación, se llenan de nieve carbónica las trampas frías de condensación de fluoruro de hidrógeno y la secundaria de condensación de hexafluoruro de uranio, haciéndose circular agua por la primaria.

Se conectan los hornos del reactor y se introduce una corriente de nitrógeno a través del lecho, para evitar posibles sinterizaciones, que se aumenta progresivamente hasta alcanzar el valor prefijado para el ensayo. También se introducen las purgas de nitrógeno para las tomas de presión de los magistrales, se conectan las mantas calefactoras de las tuberías y se regula la presión del nitrógeno en el depósito de limpieza de los filtros. Se produce vacío en la instalación mediante un eyector y se trabaja con él en las condiciones adecuadas para que

la presión en la celda sea igual a la atmósfera.

Una vez alcanzado el régimen estacionario en la producción de flúor y en la temperatura del lecho, se introduce el flúor al reactor; a partir de este momento se cronometra el tiempo y da comienzo la experiencia.

Durante la experiencia se trata de mantener la temperatura en el nivel adecuado. Para ello, se conectan o desconectan los hornos y, en caso de subir la temperatura, se introduce aire de refrigeración por el exterior del reactor. En general, este control de la temperatura es difícil por la gran generación de calor en el lecho y porque el calor producido disminuye a lo largo del tiempo, al ser menor la masa de  $UF_4$  reaccionada por unidad de tiempo.

Periódicamente, cada 4 ó 6 minutos, se procede a sacar una muestra del lecho. Para ello se procede como sigue (fig. 13): se abre el vacío hasta tener una depresión de 0,4 atm., se aumenta la purga de barrido unos segundos para limpiar el tubo de toma de muestra, se cierra esta purga y se cierra la conexión con la línea de toma de presión al manómetro. En el momento dado se abre la válvula de toma de muestra y caen unos gramos al matraz colocado en su parte inferior. A continuación se abre la purga de  $N_2$  para limpiar el tubo haciendo retroceder el sólido hasta el lecho. Una vez acabada la toma, se regula al mínimo el caudal de esta purga y se vuelve a conectar el manómetro.

El pequeño matraz se mete en un desecador en el que una vez cerrado se hace vacío para facilitar la salida de los gases que puede tener la muestra. Posteriormente, al obtener la muestra siguiente se cierra el vacío y se deja una atmósfera de nitrógeno para evitar que se hidrolice, por la humedad del aire, el posible hexafluoruro en la muestra.

Cada 2 ó 3 minutos se limpian los filtros accionando los interruptores de las válvulas de solenoide.

Cuando todo el sólido ha reaccionado, las muestras son de color blanco por no contener más que alúmina, la temperatura del reactor baja por no generarse calor y la pérdida de carga en el lecho, que ha ido disminuyendo paulatinamente, se estabiliza en su valor más bajo. Se corta entonces la producción de flúor y se sigue calentando el reactor para barrer los gases residuales de forma que el posible hexafluoruro remanente no pueda condensar.

Al cabo de 15 minutos se corta la calefacción, se envía a la torre de lavado el flúor residual de la celda, se cierran las válvulas, de entrada y salida, de las trampas frías y se deja enfriar el reactor en medio de una corriente gaseosa de nitrógeno.

Las muestras se pesan y se analizan químicamente (126) procediéndose posteriormente a la limpieza interior del reactor, mediante succión con vacío.

#### 4. ESTUDIOS FLUIDODINAMICOS DE LOS SOLIDOS RESISTENTES AL =====

#### FLUOR Y DE SUS MEZCLAS CON $UF_4$ Y $UO_3$ . =====

Como ya se ha indicado en el apartado 1.3221, en la fluoración del tetrafluoruro de uranio en lecho fluidizado es necesaria la adición de un sólido inerte que, además de las ventajas que ha ofrecido en diversas instalaciones y que ya fueron indicadas (apartado 1.3221), en el presente caso de obtención de datos cinéticos para el proceso  $UF_4 - UF_6$ , va a facilitar su deducción ya que se podrá seguir la cinética mediante la relación  $UF_4/\text{Inerte}$ .

Para la elección del material inerte más adecuado debe tenerse en cuenta su resistencia en las condiciones del proceso, su granulometría, el porcentaje en que se habrá de mezclar con el  $UF_4$  y, puesto que se va a utilizar en lecho fluidizado, sus propiedades fluidodinámicas, tales como velocidades mínimas de fluidización y de completa fluidización, densidades aparentes, resistencia a la abrasión, etc.

El trabajo que se presenta en la primera parte de este capítulo se refiere al estudio de estas propiedades y a la obtención de los criterios necesarios para realizar la mezcla  $UF_4$ -compuesto inerte, prediciendo las propiedades fluidodinámicas de la mezcla con sólo conocer la granulometría de los productos utilizados.

#### 4.1. EQUIPO Y MATERIALES INERTES ENSAYADOS.

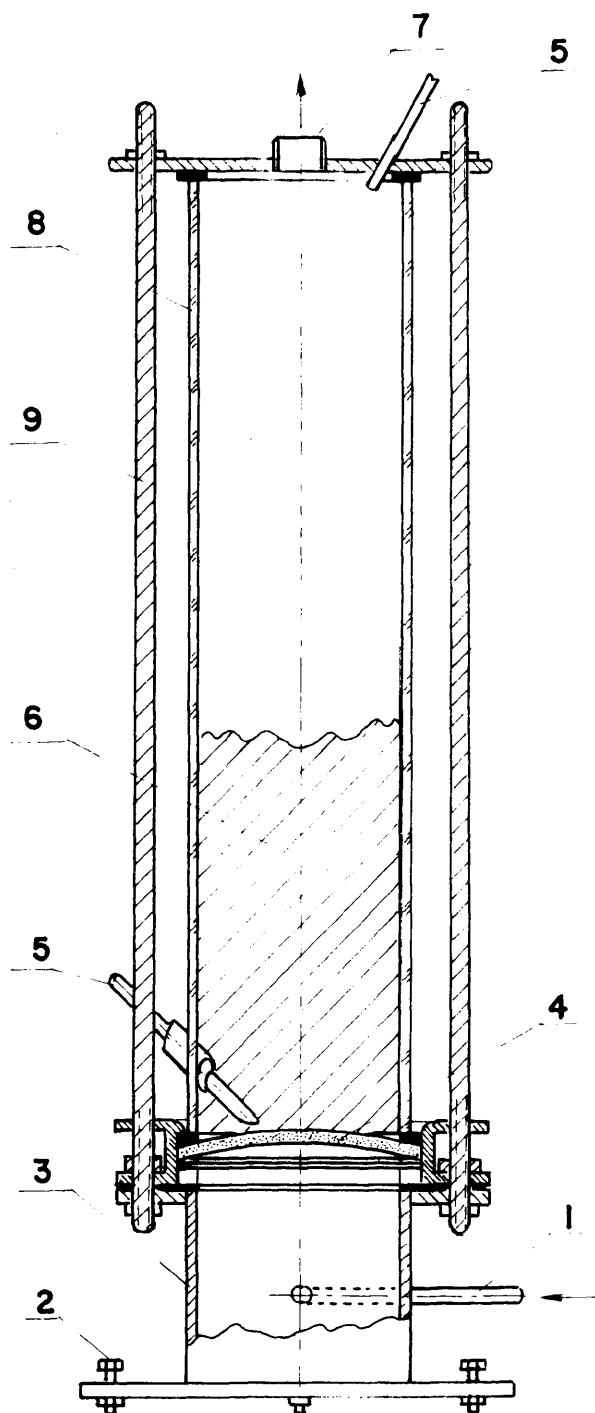
Para determinar las velocidades mínimas de fluidización de los inertes en función del diámetro medio de partícula, se utilizaron fracciones de un estrecho intervalo de tamaños y mezclas binarias y ternarias de estas fracciones, preparadas manualmente con una serie de tamices de acero inoxidable.

Las propiedades fluidodinámicas de estas fracciones se determinan en columnas de vidrio de 64 y 74 mm de diámetro y 60 cm de altura (fig. 16), equipadas con placas distribuidoras de gas de tipo poroso o de campanas. En la figura 17 se muestra la pérdida de carga que ofrecen dichas placas al ser atravesadas por el gas.

El gas fluidizante es aire que se regula mediante una válvula y orificios medidores previamente calibrados anotándose la pérdida de presión a través del lecho en función de la velocidad del gas.

Se han experimentado el  $\text{CaF}_2$ , el eutéctico  $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ , y el corindón. No se dispuso de  $\text{MgF}_2$  de características adecuadas; en efecto, la firma Minersa suministró la cantidad deseada para la preparación del eutéctico, previa mezcla íntima con  $\text{CaF}_2$ , pero era tan pulvurulento que no pudo emplearse como inerte en forma de  $\text{MgF}_2$ .

El  $\text{CaF}_2$  (fluorita), suministrado por la División de Metalurgia de la Junta de Energía Nuclear, fué el primer inerte que se dispuso. Debido a que la fluorita contiene diversas impurezas y está cristalizada conjuntamente con el cuarzo, se la sometió a una flotación para eliminar la mayor parte de la



- 1.- Llegada del aire de fluidización
- 2.- Tornillos niveladores
- 3.- Cámara de difusión
- 4.- Placa difusora
- 5.- Tomas de presión
- 6.- Lecho de sólidos
- 7.- Salida del aire de fluidización
- 8.- Columna de vidrio
- 9.- Pernos de sujeción

**FIG.16.-COLUMNA DE PLACA POROSA UTILIZADA EN LOS ESTUDIOS DE FLUIDIZACION**

Perdida de carga  
cm. H<sub>2</sub>O

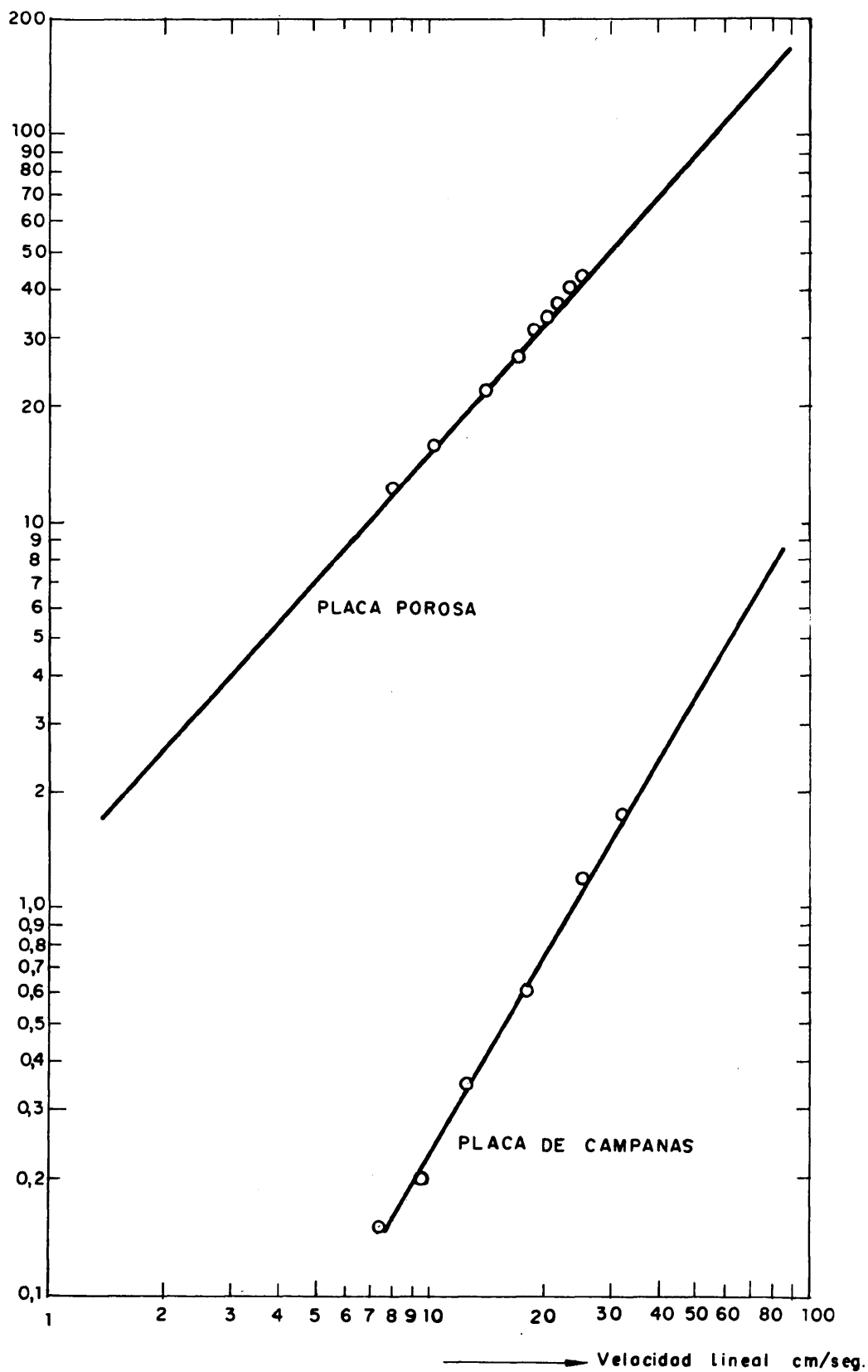


FIG.17.- PERDIDAS DE CARGA DE LAS PLACAS DIFUSORAS EN  
FUNCION DE LA VELOCIDAD LINEAL. (Medidas a 20°C  
en las condiciones de la columna)

sílice y a una separación magnética para eliminar el hierro, quedando reducido el contenido en impurezas a los siguientes valores:

SiO <sub>2</sub> .....	0,8 %
Fe .....	0,02 %
Al .....	0,01 %

El eutéctico de fluoruro cálcico y fluoruro magnésico (48 y 52 % respectivamente) (127) fué preparado por fusión a 948°C, en un crisol de acero refractario y en atmósfera inerte, de una mezcla íntima de los dos fluoruros finamente divididos.

Una vez obtenido se le rompía en una trituradora de muelas y después se le reducía de tamaño, en un molino oscilante de discos, hasta obtener el tamaño de grano deseado.

El corindón fué suministrado por la firma "El Corindón Español, S.A" de Valencia. Obtenido por fusión a 2.000°C, el más adecuado, de las calidades que se encuentran en el mercado, es el "blanco nieve" que tiene la granulometría deseada y una pureza del 99,5 %.

Las partículas de eutéctico tenían forma redondeada mientras que las del corindón eran más irregulares. La fluorita tenía un aspecto intermedio entre ambos compuestos.

#### 4.2. ESTUDIOS FLUIDODINAMICOS.

El diámetro de las partículas correspondientes a una fracción pura se ha establecido (128) mediante la expresión:



$$dp_i = \sqrt{dp_n \cdot dp_{n+1}} \quad 39.$$

En el caso de mezclas de tamaños, el diametro medio se deduce (128) por:

$$Dp = \frac{100}{\sum \frac{x_i}{dp_i}} \quad 40.$$

La longitud de la granulometría se define (129) aplicando la ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum x_i (dp_i - Dp)^2}{99}} \quad 41.$$

La velocidad mínima de fluidización ( $v_{mf}$ ) se establece (129) a partir de las gráficas pérdida de carga en el lecho-velocidad lineal. Corresponde al punto de intersección de la línea característica de pérdida de carga en lecho fijo, o su prolongación, con la paralela a la abscisa que pasa por el punto correspondiente a la pérdida de carga teórica del lecho plenamente fluidizado, definida por:

$$\Delta p \text{ teórica} = \frac{M}{S} \quad 42.$$

La velocidad mínima de completa fluidización ( $v_{mcf}$ ) es más difícil de determinar. El procedimiento consiste en anotar a cada velocidad lineal del fluido el porcentaje de lecho que está en movimiento, hasta que se logra fluidizar la totalidad. Al representar gráficamente porcentajes de lecho en movimiento frente a velocidades se obtiene, por extrapolación o interpolación, la variable buscada.

En la figura 18 se muestra la aplicación práctica de estos dos últimos criterios, para determinar las velocidades mínimas de fluidización y de completa fluidización, con  $\text{CaF}_2$  de -200 +160 micras. Los datos del lecho son, para este caso:

Peso de producto cargado ..... 980 gr.

Sección transversal del lecho ... 42,3  $\text{cm}^2$ .

Pérdida de carga teórica ..... 23,1  $\text{gr}/\text{cm}^2$ .

La velocidad reducida ( $v_R$ ) se define como la relación entre la velocidad mínima necesaria para conseguir la completa fluidización del lecho y la velocidad mínima de fluidización de éste, según se establece en la bibliografía convencional (128):

$$v_R = \frac{v_{mcf}}{v_{mf}} \quad 43.$$

#### 4.21. ESTUDIO DE LOS INERTES.

##### 4.211. Velocidad de trabajo.

En las Tablas 5, 6 y 7 se resumen los principales resultados experimentales obtenidos en lechos con placa porosa y

Ca F<sub>2</sub> - 200 + 160 micras

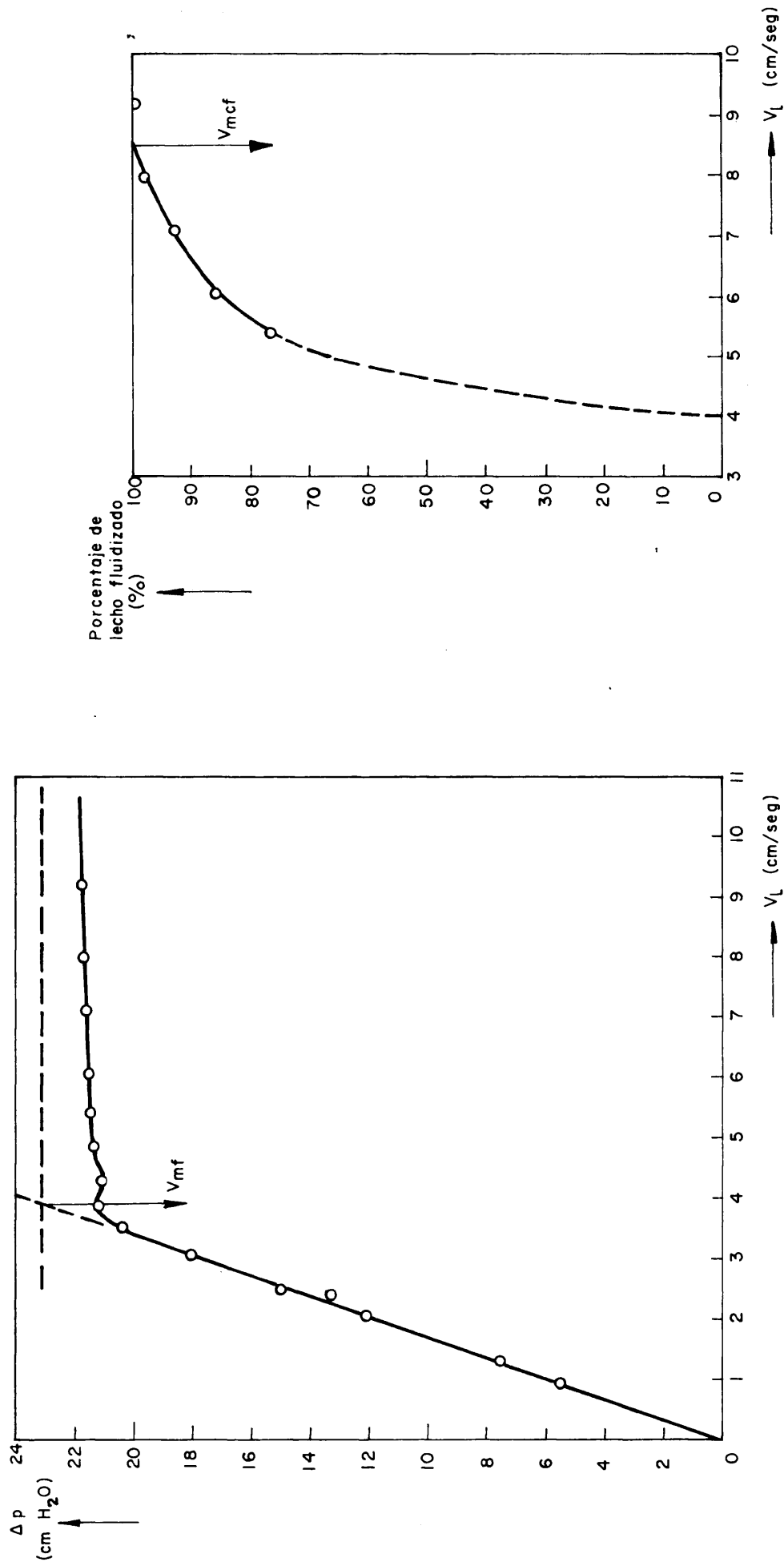


FIGURA 18.- CRITERIO SEGUIDO EN LA DETERMINACION DE LAS VELOCIDADES MINIMAS DE FLUIDIZACION ( $V_{mf}$ ) Y DE COMPLETA FLUIDIZACION ( $V_{mcf}$ )

TABLA 5 -  $\text{CaF}_2$ . CARACTERISTICAS FLUIDODINAMICAS.  
(Placa porosa)

PROPIEDADES DEL SOLIDO			VELOCIDADES		
Tamaño (micras)		Porcen- taje en peso. (%)	Mínimas, cm/seg.		Redu- cida. ( $v_R$ )
Intervalo ( $-dp_n + dp_{n+1}$ )	Tamaño medio. $D_p$		Fluidi- zacion. ( $v_{mf}$ )	Completa fluidiz. ( $v_{mcf}$ )	
-770 +600	680	100	51	73	1,43
-500 +380	435	100	22,7	35	1,57
-380 +300	338	100	11,9	24,5	2,06
-300 +250	274	100	8,25	19	2,30
-250 +200	224	100	5,4	12,0	2,22
-200 +160	179	100	3,9	8,5	2,18

TABLA 6 -  $\text{CaF}_2\text{-MgF}_2$ . CARACTERISTICAS FLUIDODINAMICAS. (Placa porosa).

PROPIEDADES DEL SOLIDO				VELOCIDADES		
Tamaños (micras)		Porcen- taje en peso.  (%)	Desvia- ción tí- pica.  (mm)	Mínimas, cm/seg		Redu- cida  ( $v_R$ )
Intervalo (-dp <sub>n</sub> + dp <sub>n+1</sub> )	Diáme- tro me- dio. ( $D_p$ )			Flui- diza- ción. ( $v_{mf}$ )	Completa fluidiza- ción. ( $v_{mcf}$ )	
-833 +600	706	100	0	49,4	70,0	1,42
-600 +500	548	100	0	38,2	55,5	1,45
-500 +380	435	100	0	24,0	45,0	1,90
-380 +300	338	100	0	15,3	20,3	1,37
-300 +250	274	100	0	10,0	16,5	1,65
-250 +200	224	100	0	7,2	11,5	1,60
-200 +160	179	100	0	4,6	8,6	1,86
-380 +300 -200 +160	234	50 50	0,084	6,6	20,0	3,00
-500 +380 -200 +160	254	50 50	0,139	6,5	32,5	5,00
-500 +380 -160 +114	206	50 50	0,170	3,8	27,0	7,10
-380 +300 -250 +200 -160 +114	202	33 33 33	0,089	4,4	19,0	4,20
-380 +300 -300 +250 -250 +200	272	25 50 25	0,041	9,7	18,5	1,91

TABLA 7 -  $\alpha$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . CARACTERISTICAS FLUIDODINAMICAS.  
(Placa: Porosa).

PROPIEDADES DEL SOLIDO				VELOCIDADES		
Tamaños (micras)		Porcen- taje en peso.  (%)	Desvia- ción tí- pica.  (mm)	Mínimas, cm/seg		Redu- cida.  ( $v_R$ )
Intervalo ( $-dp_n +$ $dp_{n+1}$ )	Diáme- tro me- dio. ( $D_p$ )			Flui- diza- ción. ( $v_{mf}$ )	Completa fluidiza- ción. ( $v_{mcf}$ )	
-770 +600	679	100	0	65,5	86,5	1,33
-600 +500	548	100	0	34,5	64,0	1,80
-500 +380	435	100	0	33,4	47,0	1,42
-380 +300	338	100	0	23,1	31,5	1,37
-300 +250	274	100	0	15,6	21,5	1,38
-250 +200	224	100	0	7,6	15,0	1,97
-200 +160	179	100	0	5,0	11,0	2,20
-160 +114	135	100	0	3,88	6,4	1,67
-114 +85	98	100	0	2,74	7,3	2,67
-85 +60	71,5	100	0	1,64	5,1	3,10
-500 +380	206	50	0,170	5,7	36,0	6,40
-160 +114		50				
-500 +380	336	50	0,083	20,1	38,0	1,90
-300 +250		50				
-380 +300	193	50	0,111	6,1	25,6	4,20
-160 +114		50				
-200 +160	154	50	0,022	4,3	10,3	2,40
-160 +114		50				
-300 +250	219	33	0,040	9,6	18,5	1,95
-250 +200		33				
-200 +160		33				

en la figura 19 se muestra la variación de las velocidades mínimas de fluidización en función del tamaño medio de partícula. De ella, aplicando mínimos cuadrados, se obtienen las siguientes expresiones para los tres materiales inertes estudiados (como referencia se indica la ecuación correspondiente al trióxido de uranio (129) ):

$$\text{CaF}_2 \quad V_{mf} = 87.5 \cdot D_p^{1.82} \quad 44.$$

$$\text{CaF}_2 - \text{MgF}_2 \quad V_{mf} = 92.4 \cdot D_p^{1.77} \quad 45.$$

$$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \quad V_{mf} = 114 \cdot D_p^{1.69} \quad 46.$$

$$\text{UO}_3 \quad V_{mf} = 166 \cdot D_p^{1.75} \quad 47.$$

En la figura 20, curva A, se ha representado la evolución de la velocidad reducida con la desviación típica de las muestras de eutéctico y corindón. Asimismo, en la curva B, se muestran los puntos experimentales obtenidos para el trióxido de uranio (129). Ajustando convenientemente todos los datos se obtiene la siguiente correlación:

$$V_R = 1.5 \cdot e^{18 \sigma^2} \quad 48.$$

en la que "a" tiene los siguientes valores:

$$\begin{array}{ll} \text{Eutéctico y corindón} , & a = 1,4 \\ \text{Trióxido de uranio} , & a = 1,7 \end{array} \quad 49.$$

Velocidad minima de fluidizacion ( $V_{mf}$ )  
cm/seg.

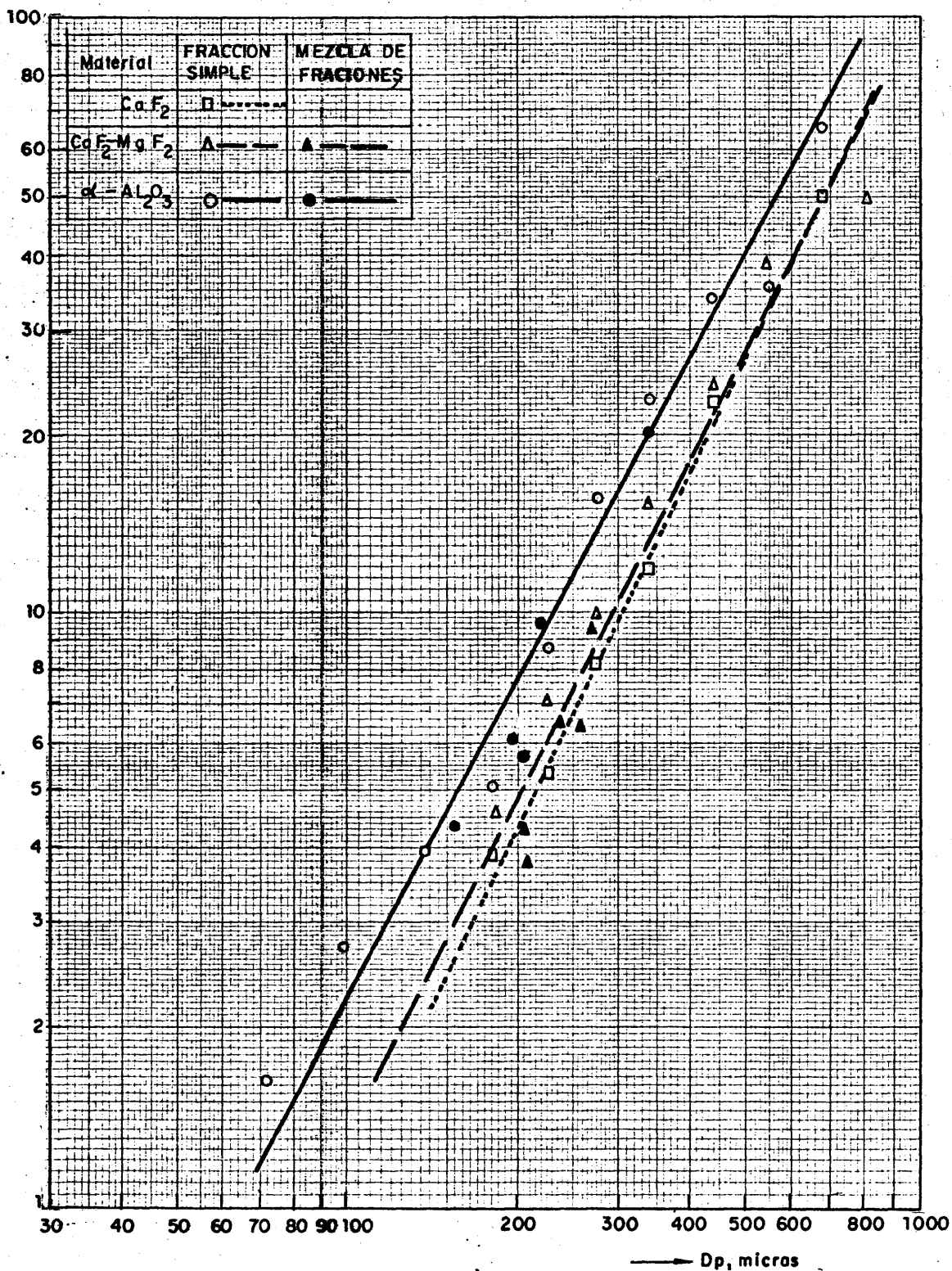


FIG.19.—VELOCIDADES MINIMAS DE FLUIDIZACION VS. TAMAÑO MEDIO DE PARTICULA PARA LOS DIFERENTES MATERIALES INERTES ESTUDIADOS.



Posiblemente el valor numérico de este exponente será función de la densidad del producto, del estado de aglomeración del mismo, etc. Para comprobar este extremo sería necesario estudiar otros productos de propiedades diferentes.

La expresión 48 parece indicar que para muestras constituidas por un intervalo muy estrecho de tamaños (desviación típica nula) la velocidad reducida sería 1,5. Sin embargo, Leva (105) encontró que en estos casos  $v_R$  es función del diámetro de la partícula; en la figura 21 se expresan los datos obtenidos para el corindón, el eutéctico y la fluorita (Tablas 5, 6 y 7), pudiéndose apreciar ciertas desviaciones con respecto a los valores del citado autor. Esta variación de  $v_R$  con  $D_p$  seguramente es debida al estado de aglomeración de las partículas, tanto más importante cuanto menor es el tamaño. Dicho estado no afecta a la  $v_{mf}$  pero influye en la formación de canales, zonas inmoviles del lecho, etc., necesitándose mayores velocidades lineales para conseguir la  $v_{mcf}$  y por tanto  $v_R$  superiores (expresión 43).

En la figura 22, línea continua, se ha representado  $v_R$  vs.  $D_p$  para fracciones de  $UO_3$  con un intervalo estrecho de tamaño (129) no apreciándose apenas efecto de la segunda variable sobre la primera, debido quizás a que las partículas de trióxido eran redondeadas.

También la discrepancia entre los datos de Leva y los de este trabajo puede encontrar su causa en el método experimental. Si se parte de lechos "empaquetados" las  $v_{mf}$  son inferiores a las obtenidas cuando el lecho está aflojado ya que la porosidad en el primero es menor. Sin embargo, las  $v_{mcf}$  siempre son las mismas, independientemente del estado inicial del lecho.

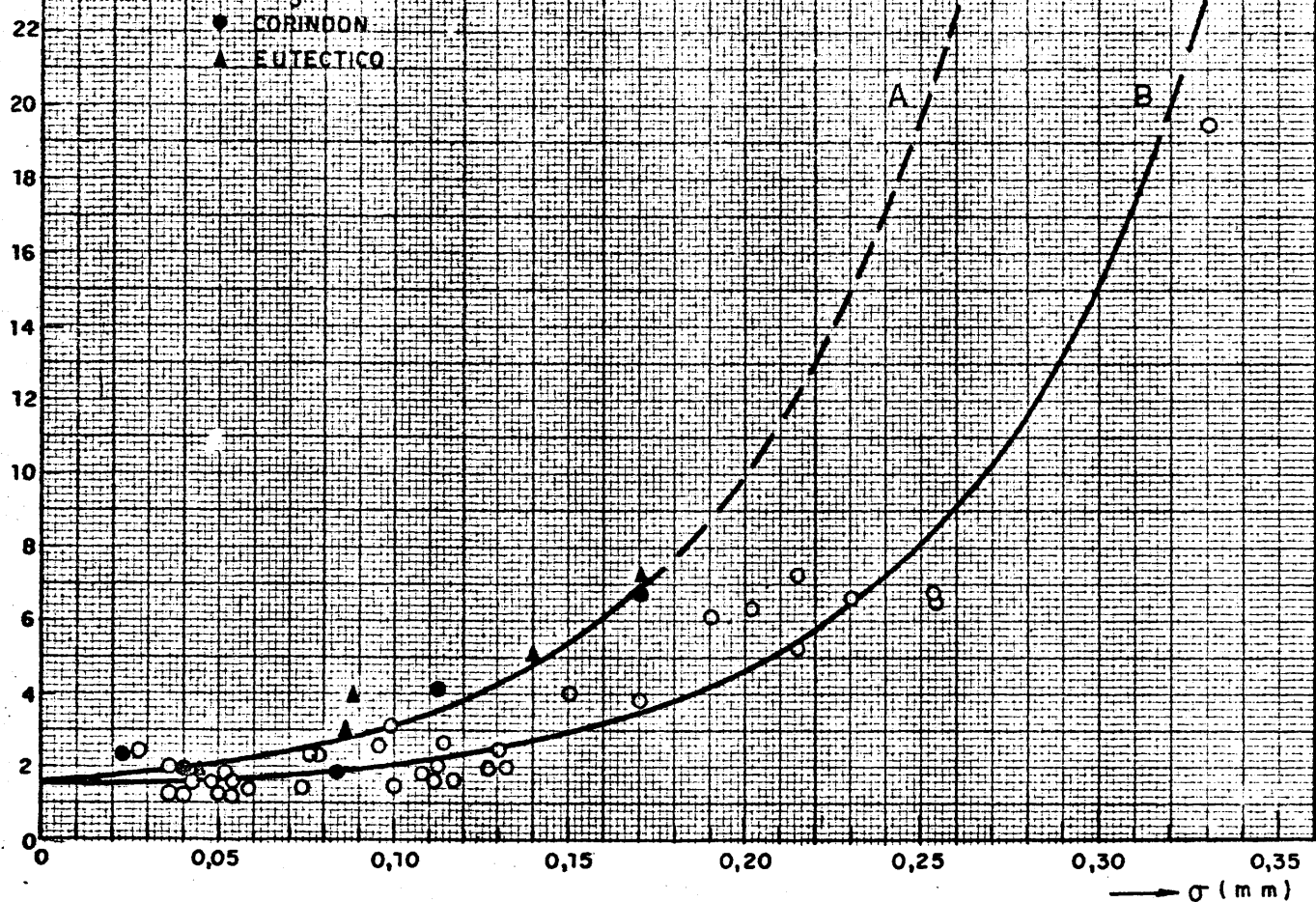


FIG.20.-VELOCIDADES REDUCIDAS VS. DESVIACIONES TÍPICAS DE MEZCLAS GRANULOMETRICAS DEL MISMO MATERIAL.

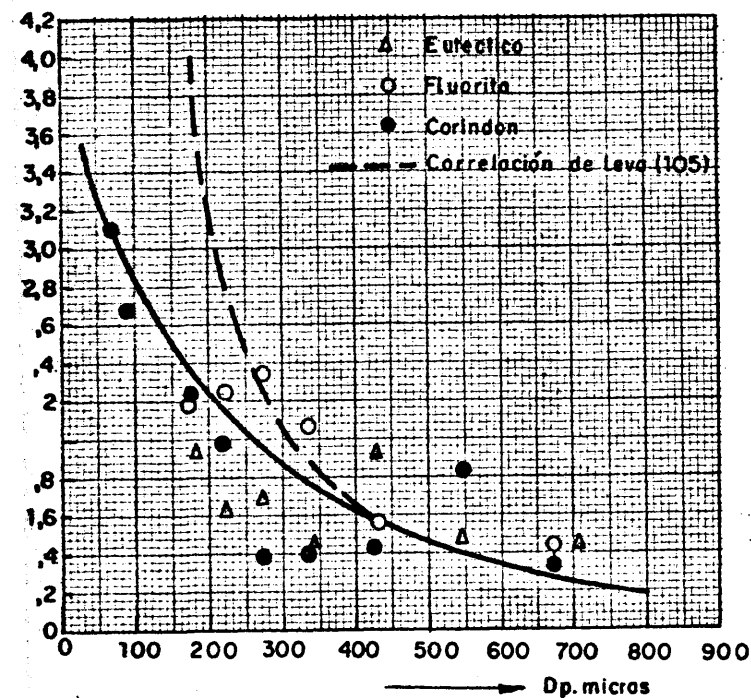


FIG.21.-VELOCIDADES REDUCIDAS VS. TAMAÑO PARA FRACCIONES CON UN INTERVALO ESTRECHO DE

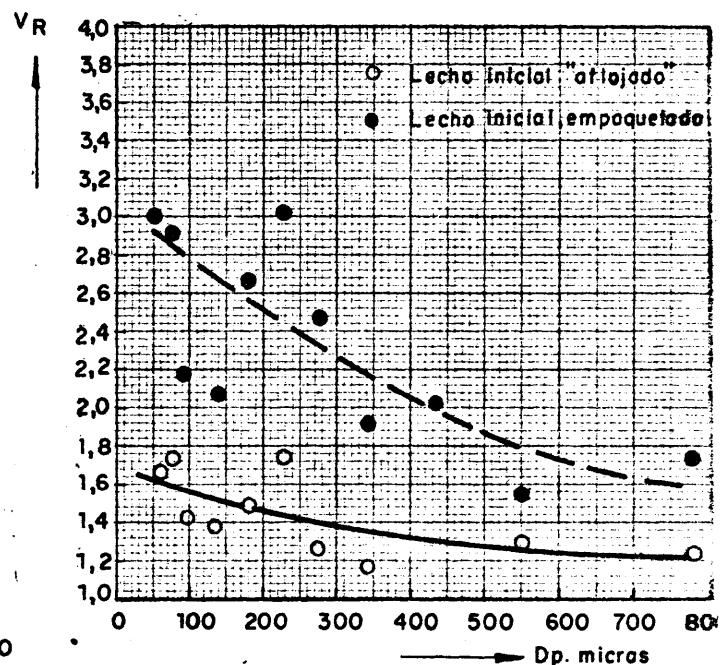


FIG.22-UO<sub>3</sub>.-VELOCIDADES REDUCIDAS VS. TAMAÑO PARA FRACCIONES CON UN INTERVALO ESTRECHO DE

De esta forma se tendrá el mismo efecto sobre  $v_R$  que el ya citado ejercicio por la aglomeración, con la diferencia de que en un caso se actúa sobre el denominador de la expresión 43 y en el otro, sobre el numerador.

La figura 22 muestra las velocidades reducidas para lechos "empaquetados" y "aflojados" de  $UO_3$ , comprobándose así lo anteriormente expuesto.

#### 4.212. Densidades aparentes de lechos y densidades de partícula.

Con objeto de conocer las densidades **aparentes** de los materiales usados como inertes del  $UF_4$  se realizó una serie de determinaciones que se indican en la Tabla 8.

Las medidas de densidad empaquetada se efectuaron en una probeta de un litro de capacidad dejando caer el producto suavemente desde un embudo y vibrando aquélla hasta que no se obtenía una posterior reducción de volumen, las densidades derramadas se determinaron fluidizando el sólido y suprimiendo suavemente el flujo de aire.

Las densidades de las partículas se establecen experimentalmente realizando medidas de pérdida de carga en lechos "aflojados" y "empaquetados" del material considerado y aplicando las siguientes expresiones (129):

$$\epsilon_1 = \frac{1 - L_1/L_2}{\sqrt[3]{\frac{\Delta p_1 \cdot L_1}{\Delta p_2 \cdot L_2}} - \frac{L_1}{L_2}} \quad 50.$$

TABLA 8 - DENSIDADES APARENTES DE LOS INERTES Y DEL UF<sub>4</sub>.

Producto	Granulo- metría. (micras)	Densidades (gr/cm <sup>3</sup> .)	
		Derramada	Empaquetada
CaF <sub>2</sub>	-250 +200	1,58	1,87
Eutéctico	-300 +250	1,44	1,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-500 +380	1,57	1,87
"	-300 +250	1,61	1,91
"	-250 +200	1,57	1,92
"	-200 +160	1,63	1,83
UF <sub>4</sub>	-315 +185	2,93	3,21
"	-185 +104	2,93	3,18
"	-104 +80	3,01	3,22
"	-185 +61	2,86	3,19
VALORES MEDIOS			
Fluorita (CaF <sub>2</sub> )		1,6	1,9
Eutéctico (CaF <sub>2</sub> - MgF <sub>2</sub> )		1,4	1,7
Corindón (α -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		1,6	1,9
UF <sub>4</sub>		2,9	3,2

$$P_s = \frac{M}{S \cdot L_1 (1 - \epsilon_1)}$$

51.

Los subíndices 1 y 2 se refieren a las condiciones empaquetadas y aflojadas, respectivamente.

En la Tabla 9 se resumen los valores calculados para las porosidades de lechos de los materiales estudiados. Como referencia se indican los datos correspondientes al trióxido de uranio (129).

TABLA 9 - DENSIDADES FLUIDODINAMICAS DE LOS MATERIALES INERTES FRENTE AL FLUOR Y POROSIDADES DE SUS LECHOS EMPAQUETADOS.

Producto	Granulometría (micras)	Porosidad	Densidades (gr/cm <sup>3</sup> )	
			Fluidodinámica.	Cristalina
CaF <sub>2</sub> "	-300 +250 -200 +160	0,41 0,40	3,13 3,04	3,2
Eutéctico "	-300 +250 -200 +160	0,42 0,43	2,95 2,98	3,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> "	-250 +200 -200 +160	0,47 0,51	3,39 3,58	4,0
VALORES MEDIOS				
Fluorita, CaF <sub>2</sub>		0,41	3,1	3,2
Eutéctico (CaF <sub>2</sub> - MgF <sub>2</sub> )		0,43	3,0	3,1
Corindón (α - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		0,49	3,5	4,0
UO <sub>3</sub>		0,46(1)	6,9	7,3
(1) Para un intervalo estrecho de tamaños.				

#### 4.213. Expresión general fluidodinámica.

Si se tiene en cuenta la densidad de la partícula, esto es, la densidad válida para los cálculos fluidodinámicos (Tabla 9), se puede deducir una ecuación más completa que las 44, 45, 46 y 47, para los materiales considerados:

$$v_{mf} = K \cdot \rho_s^\alpha \cdot D_p^\beta \quad 52.$$

En esta expresión K es una constante que depende de las propiedades del gas fluidizante. Para el exponente " $\beta$ " se puede adoptar el valor medio de los deducidos en las ecuaciones citadas: 1,76.

Comparando las expresiones 44, 45, 46 y 47 con la 52 se observa que los valores numéricos de las constantes de las primeras son función de K y de las densidades del sólido, de tal forma que se puede escribir:

$$C_i = K \cdot \rho_s^\alpha \quad 53.$$

por lo que la representación logarítmica de  $C_i$  frente a  $\rho$  permitirá el cálculo de K y  $\alpha$  (fig. 23). De ella se deduce:

$$C_i = 34 \cdot \rho_s^{0'87} \quad 54.$$

Sustituyendo 54 en 52 se obtiene:

$$v_{mf} = 34 \cdot \rho_s^{0'87} \cdot D_p^{1'76} \quad 55.$$

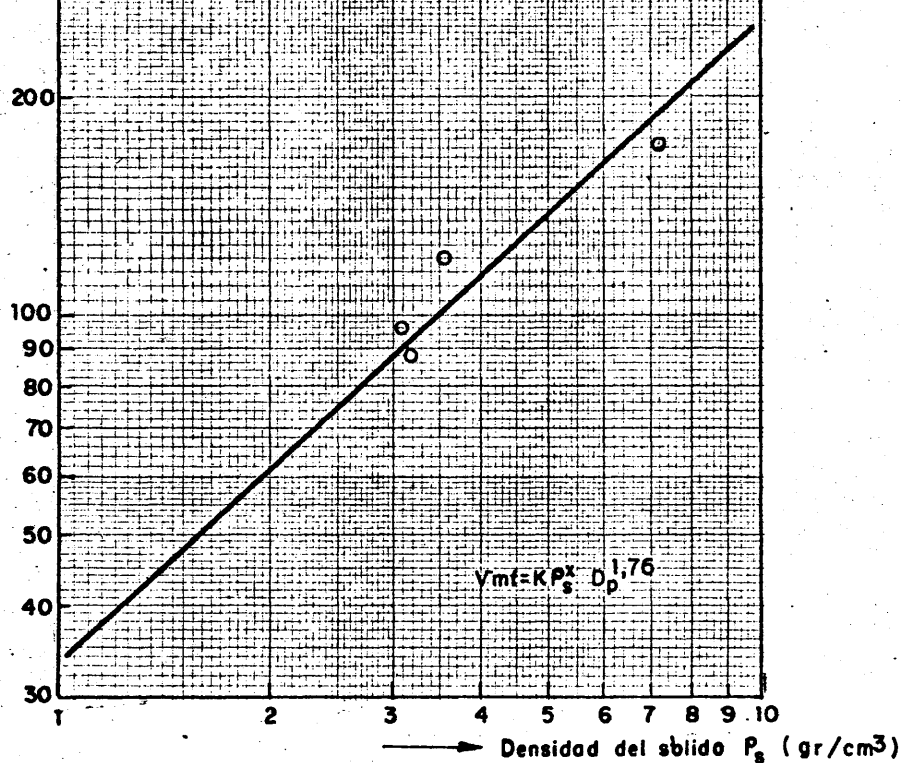


FIG.23. - REPRESENTACION PARA EL CALCULO DEL EXPONENTE DE LA DENSIDAD DEL SOLIDO.

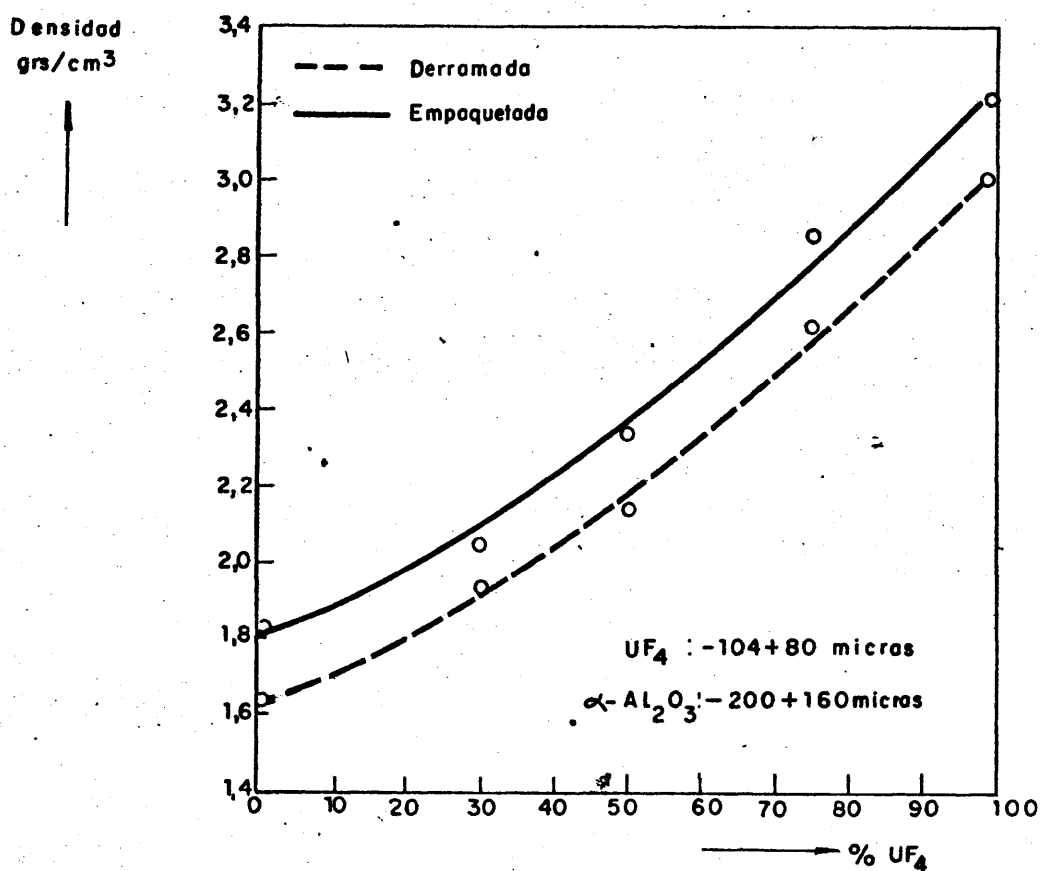


FIG.24. - MEZCLAS DE  $\alpha-Al_2O_3$  Y  $UF_4$ . DENSIDADES APARENTES DE LECHOS FIJOS EN FUNCION DE LA COMPOSICION.

Si se expresan las variables en unidades del sistema Giorgi, la ecuación anterior se convierte en

$$v_{mf} = 159 \cdot \rho_s^{0'87} \cdot D_p^{1'76} \quad 56.$$

Los ensayos fluidodinámicos se realizaron con aire a la temperatura ambiente (20°C) por lo que para la densidad y la viscosidad de este fluido se puede aceptar los siguientes valores:

$$\rho_F' = 1,11 \text{ Kg/m}^3$$

$$\mu = 1,81 \cdot 10^{-5} \text{ Kg masa/m.seg.}$$

Leva (128) en la forma simplificada de la ecuación para la velocidad mínima de fluidización introduce estas dos variables quedando así, en el sistema Giorgi, según dicho autor, la expresión siguiente:

$$v_{mf} = 0'00919 \frac{D_p^{1'82} (\rho_s' - \rho_F')^{0'94}}{\rho_F'^{0'06} \cdot \mu^{0'88}} \quad 57.$$

Si en el caso presente, se aceptan los valores de los exponentes de  $\rho_F'$  y  $\mu$  del denominador propuestos por Leva, la ecuación experimental a aplicar en los productos ensayados en el presente trabajo se obtendría al sustituir en 56 el valor numérico del coeficiente:



$$159 = \frac{\text{cte}}{\rho_F'^{0'06} \cdot \mu^{0'88}} \quad 58.$$

De donde la ecuación general sería:

$$V_{mf}' = 0'0107 \frac{D_p^{1'76} (\rho_s' - \rho_F')^{0'87}}{\rho_F'^{0'06} \cdot \mu^{0'88}} \quad 59.$$

#### 4.214. Ensayos de desgaste.

Para conocer la resistencia a la abrasión se fluidizaron 800 gr de  $\text{CaF}_2$  de  $-380 \pm 300$  micras de tamaño, con aire a una velocidad lineal de 24 cm/seg, durante seis horas y a temperatura ambiente. Al tamizar posteriormente se observó que el 12 % del producto tenía un tamaño inferior al inicial.

Para comprobar su comportamiento en caliente se fluidizó a  $450^\circ\text{C}$  otra muestra de 1.000 gr del mismo tamaño durante el mismo tiempo, observándose que se rompía el 60 %, quizás por ser un producto natural con impurezas o con agua incluida en su red, o bien por tener planos de exfoliación que facilitaban su rotura.

A continuación se ensayó el corindón sin que se apreciase desgaste en frío. La fluidización continuada durante cuarenta horas, a las temperaturas de obtención del  $\text{UF}_6$  ( $450^\circ\text{C}$ ), dió los resultados indicados en la Tabla 10, pudiéndose apreciar que el desgaste del sólido es mínimo.

Las diferencias en los pesos totales son posiblemente debidas a la caída del producto a través de la placa y a pérdidas durante los análisis de tamizado.

TABLA 10 - ENSAYOS DE DESGASTE DEL CORINDON  
(450°C y 15 cm/seg.)

Intervalo de tamaños. (micras)	PESOS (gramos)		
	Inicial	20 horas	40 horas
-250 +200	1.000	888,0	784
-200 +160	-	105,0	147,7
-160 +114	-	3,4	4,9
-114 + 85	-	0,1	1,5
- 85 + 60	-	-	1,0
Diámetro medio (micras)	224	218	215
Peso total (gramos)	1.000	996,5	939,4

#### 4.22. ESTUDIO DE MEZCLAS DE INERTE Y $UO_3$ .

Aunque el producto a convertir en  $UF_6$  es el tetrafluoruro de uranio el estudio de mezclas con inerte se realizó con  $UO_3$  por tener prácticamente las mismas características fluido-dinámicas. Sin embargo, se efectuaron unos ensayos previos de mezclas de  $UF_4$  con cada uno de los dos inertes que presentaban mejores posibilidades (apartado 4.4): fluorita y corindón. En estos ensayos se varió el porcentaje de tetrafluoruro y la gra-

nulometría de cada uno de los componentes de la mezcla y se observó que, generalmente, la velocidad mínima de completa fluidización de dicha mezcla era intermedia respecto a las de los componentes. Asimismo, se pudo apreciar que aún estando los lechos completamente fluidizados había una tendencia del más denso a permanecer en la parte inferior de ellos, circunstancia que se repitió en el caso del  $\text{UO}_3$ .

El problema práctico que se plantea es encontrar las características granulométricas que debe satisfacer el inerte para ser mezclado con el  $\text{UO}_3$  (ó  $\text{UF}_4$ ) de densidad y granulometría conocidas de manera que el conjunto fluidice satisfactoriamente y, en principio, a velocidades lineales las más bajas posibles.

Se prepararon 15 mezclas de  $\text{UO}_3$  con corindón a diversos porcentajes y con fracciones puras y combinadas de éstas, teniendo siempre ambos materiales su granulometría bien definida. Los estudios se limitaron al corindón por los motivos que se indican en el apartado 4.4.

El ensayo número 16 se realizó con eutéctico con objeto de comprobar el efecto de un material de densidad y forma diferente (apartados 4.1. y 4.212.).

Los resultados de la fluidización de estas mezclas, llevada a cabo en placa porosa, se muestran en la Tabla 11. En ella se ha tomado como velocidad mínima de completa fluidización aquélla a la cual todo el lecho se pone en movimiento, independientemente de que aquél sea o no homogéneo, esto es, que parte de uno de los componentes esté o no segregado (apartado 4.3.).

En- sa- yo.	Com- pues- to.	COMPOSICION			CARACTERIST. FLUIDODINAMICAS				
		Granulo- metria. (micras)	Diam. medio partí- cula. (micr)	UO <sub>3</sub> (% en peso)	De los comp. individuales		De las mezclas		V <sub>R</sub>
					V <sub>mf</sub> (1)	V <sub>mcf</sub> (1)	V <sub>mf</sub> (1)	V <sub>mcf</sub> (1)	
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-380 +300 -200 +160	338 179	50	20,5 8,7	31,5 12,5	11,9	19,0	1,60
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-380 +300 -114 +85	338 98	50	20,5 3,4	31,5 4,9	9,7	18,6	1,92
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-380 +300 -85 +60	338 71	50	20,5 1,9	31,5 3,5	7,9	17,9	2,26
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-300 +250 -200 +160	274 179	50	14,1 8,7	21,5 12,5	12,3	15,5	1,26
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-250 +200 -200 +160	224 179	15	9,7 8,7	15,0 12,5	9,5	14,3	1,50
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-250 +200 -200 +160	224 179	25	9,7 8,7	15,0 12,5	10,8	15,8	1,46
7	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-250 +200 -200 +160	224 179	50	9,7 8,7	15,0 12,5	9,5	13,0	1,37
8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-250 +200 -200 +160	224 179	70	9,7 8,7	15,0 12,5	9,0	13,2	1,47
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-250 +200 -160 +114	224 135	30	9,7 5,1	15,0 7,1	9,5	12,0	1,26
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-250 +200 -114 +85	224 98	14	9,7 3,4	15,0 4,9	10,5	14,0	1,33
11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-250 +200 -85 +60	224 71	6	9,7 1,9	15,0 3,5	10,8	15,6	1,44
12	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-200 +160 -250 +200	179 224	50	6,5 11,7	11,0 20,4	7,3	19,5	2,67
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-200 +160 -200 +160	179 179	50	6,5 8,7	11,0 12,5	7,3	11,5	1,57
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> UO <sub>3</sub>	-200 +160 -114 +85	179 98	50	6,5 3,4	11,0 4,9	4,9	11,3	2,30
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) UO <sub>3</sub>	-300 +250 -250 +200 -200 +160 -200 +160	219 179	50	9,6 8,7	18,5 12,5	9,0	13,5	1,50
6	Eutec. UO <sub>3</sub>	-250 +200 -200 +160	224 179	50	7,2 8,7	11,6 12,5	8,5	13,0	1,53

(1) cm/seg.

(2) Mezcla triple al 33 %.

Los valores experimentales muestran que las velocidades mínimas de fluidización de las mezclas se hallan comprendidas entre las de cada uno de sus componentes individuales y que, además, dichas velocidades son proporcionales, aproximadamente, al contenido de cada componente, pudiéndose escribir:

$$(v_{mf})_{mezcla} = v_{mf1} \cdot x + v_{mf2} (1 - x) \quad 60.$$

en la que el subíndice 1 se aplica al inerte y "x" es su fracción en peso.

Las velocidades mínimas de fluidización de cada componente pueden calcularse por las ecuaciones 44, 45, 46 y 47 y así, con la expresión 60 es inmediato el establecimiento de la velocidad mínima de fluidización de la mezcla. En la Tabla 12 se muestran los valores experimentales y teóricos para cada ensayo, indicándose en la sexta columna la diferencia entre ellos referida a la diferencia de las velocidades de cada uno de los componentes,  $R_{vmf}$ :

$$R_{vmf} = \frac{v_{mf} \text{ Teórico} - v_{mf} \text{ Exp.}}{v_{mf1} - v_{mf2}} \quad 61.$$

El valor medio de  $R_{vmf}$  es de 0,25 y la desviación típica de los valores individuales de 0,17.

Para las velocidades mínimas de completa fluidización se puede aplicar una expresión análoga a la 60:

TABLA 12 - MEZCLAS INERTE- $\text{UO}_3$ . VELOCIDADES MINIMAS DE FLUIDIZACION TEORICAS Y EXPERIMENTALES.

Ensa- yo (Ta- blas 11 y 14)	Velocidades mínimas de fluidización (v <sub>mf</sub> ) cm/seg				R <sub>v<sub>mf</sub></sub>  (Ec.61)
	De los compuestos in- dividuales (teóricas) (Ecuaciones 45,46 y 47)		De la mezcla		
	Inerte	UO <sub>3</sub>	Experi- mental	Teórica ( Ec.60)	
1	20,5	8,7	11,9	14,6	0,23
2	20,5	3,4	9,7	12,0	0,13
3	20,5	1,9	7,9	11,2	0,18
4	14,1	8,7	12,3	11,4	0,16
5	9,7	8,7	9,5	9,5	0,00
6	9,7	8,7	10,8	9,4	1,40
7	9,7	8,7	9,5	9,2	0,30
8	9,7	8,7	9,0	9,0	0,00
9	9,7	5,1	9,5	8,3	0,26
10	9,7	3,4	10,5	8,8	0,27
11	9,7	1,9	10,8	9,3	0,19
12	6,5	11,7	7,3	9,1	0,34
13	6,5	8,7	7,3	7,6	0,14
14	6,5	3,4	4,9	5,0	0,03
15	9,6	8,7	9,0	9,1	0,11
16	7,2	8,7	8,5	8,0	0,33
15'	9,6	8,7	8,1	9,1	1,11
17	9,7	8,7	8,6	9,1	0,50
18	6,5	5,1	4,9	5,8	0,64
19	6,5	0,9	5,5	3,7	0,32

$$(v_{mcf})_{mezcla} = v_{mcf_1} \cdot x + v_{mcf_2} (1 - x) \quad 62.$$

De esta forma, a partir de análisis de tamizado se pueden deducir la  $v_{mcf}$  de una mezcla. En efecto: con el tamaño medio de partícula se calcula, con ayuda de las ecuaciones 44, 45, 46 y 47 o bien con la ecuación más general, 55, las velocidades mínimas de fluidización de cada componente y con las figuras 20, 21 ó 22 ó la expresión 48, se determina la velocidad reducida correspondiente, con lo que el cálculo de  $v_{mcf_1}$  y  $v_{mcf_2}$  (ecuación 43) es inmediato.

En la tabla 13 se comparan los resultados experimentales con los calculados por el método descrito. El error medio para los 16 ensayos es el 11,3 % referido al valor teórico, con una desviación típica de 4,6.

Por último, se estudiaron las densidades de los lechos fijos de mezclas de corindón y tetrafluoruro de uranio. En la figura 24 se muestra el resultado para granulometrías de -200 +160 y -104 + 80 micras, respectivamente, con lechos aflojados y empaquetados, pudiéndose observar que, aproximadamente, existe una linealidad para composiciones intermedias.

#### 4.3. SEGREGACION EN MEZCLAS DE INERTE Y $UO_3$ .

Al fluidizar en un lecho con placa porosa mezclas de  $UO_3$  y  $\alpha$ - $Al_2O_3$  o eutéctico, previamente homogeneizadas, se pudo comprobar que al aumentar progresivamente el flujo de aire que se introducía llegaba un momento en que, al comenzar la fluidización ( $v_{mf}$ ) y ponerse el lecho en movimiento, las partículas tendían a separarse yéndose las más densas ( $UO_3$ )

Tipo de mezcla (tabla 11)	I N E R T E.					UO <sub>3</sub>					MEZCLA INERTE - UO <sub>3</sub>			V <sub>mf</sub> expe- timen- tal.	Error %
	GRANULOMETRIA		VELOCIDADES.			GRANULOMETRIA		VELOCIDADES			Porcent- UO <sub>3</sub> (1-x)	V <sub>mf</sub> teó- rica. (Ec. 62).			
	Tipo	D <sub>p</sub>	Desvia- ción típica	Minimas, cm/seg		VR1 (figs. 20y21)	D <sub>p</sub>	Desvia- ción típica	Minimas, cm/seg				VR2 (fig.22)		
				V <sub>mf1</sub> (ec.55)	V <sub>mf1</sub> (ec.43)				V <sub>mf2</sub> (ec.55)	V <sub>mf2</sub> (ec.43)					
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	338	0	15,0	26,3	1,75	179	0	8,8	13,7	1,56	0,50	20,0	19,0	50
2	"	338	0	15,0	26,3	1,75	98	0	3,1	5,5	1,79	0,50	15,9	18,6	17,
3	"	338	0	15,0	26,3	1,75	71	0	1,7	3,2	1,86	0,50	14,8	17,9	20,
4	"	274	0	10,4	20,3	1,95	179	0	8,8	13,7	1,56	0,50	17,0	15,5	8,
5	"	224	0	7,3	15,6	2,14	179	0	8,8	13,7	1,56	0,15	15,3	14,3	6,
6	"	224	0	7,3	15,6	2,14	179	0	8,8	13,7	1,56	0,25	15,1	15,8	4,
7	"	224	0	7,3	15,6	2,14	179	0	8,8	13,7	1,56	0,50	14,6	13,0	10,
8	"	224	0	7,3	15,6	2,14	179	0	8,8	13,7	1,56	0,70	14,2	13,2	7,
9	"	224	0	7,3	15,6	2,14	135	0	5,4	8,9	1,65	0,30	13,5	12,0	11,
10	"	224	0	7,3	15,6	2,14	98	0	3,1	5,5	1,79	0,14	14,2	14,0	1,
11	"	224	0	7,3	15,6	2,14	71	0	1,7	3,2	1,86	0,06	14,9	15,6	4,
12	"	179	0	4,9	11,4	2,33	224	0	13,1	19,4	1,48	0,50	15,4	19,5	26,
13	"	179	0	4,9	11,4	2,33	179	0	8,8	13,7	1,56	0,50	12,5	11,5	8,
14	"	179	0	4,9	11,4	2,33	98	0	3,1	5,5	1,79	0,50	8,5	11,3	32,
15	"	219	0,040	7,0	16,8	2,40	179	0	8,8	13,7	1,56	0,50	15,2	13,5	11,
16	Eutec.	224	0	6,4	13,7	2,14	179	0	8,8	13,7	1,56	0,50	13,7	13,0	5,



hacia el fondo, quedando parte de ellas inmóviles y parte en movimiento. Al elevar la velocidad lineal, la agitación de las partículas aumentaba a la vez que la zona en que se producía la segregación crecía en altura; así se llegaba al punto en que dicha altura era máxima, a partir de cuyo instante disminuía con posteriores aumentos de velocidad lineal, alcanzándose la velocidad mínima de completa fluidización ( $v_{mcf}$ ) con aún zonas apreciables de sólidos segregados, si bien, ya en total movimiento.

En las figuras 25 y 26 se muestra la variación de la altura de  $UO_3$  segregado en función de la velocidad de paso de gas para los ensayos realizados (Tabla 11), excepto para los números 2, 3, 10 y 11 en los que no se pudo apreciar este fenómeno. En línea de trazos se ha representado el intervalo entre la  $v_{mf}$  y  $v_{mcf}$  para cada mezcla; todos los puntos experimentales de línea continua corresponden a lechos totalmente fluidizados.

La segregación se podía seguir perfectamente gracias a la diferente coloración del  $UO_3$  (amarillo anaranjado) y del inerte (blanco). La altura de segregación se medía como la distancia existente entre la placa difusora y la interfase que separaba a ambas zonas de colores.

La segregación no se limitaba a la zona próxima a las paredes ya que ocupaba toda la sección transversal del lecho. Esto se pudo comprobar interrumpiendo bruscamente el aire de fluidización y separando por succión con vacío la parte superior de la inferior la cual estaba constituida en su casi totalidad por partículas de  $UO_3$ .

Altura de solido segregado

m m

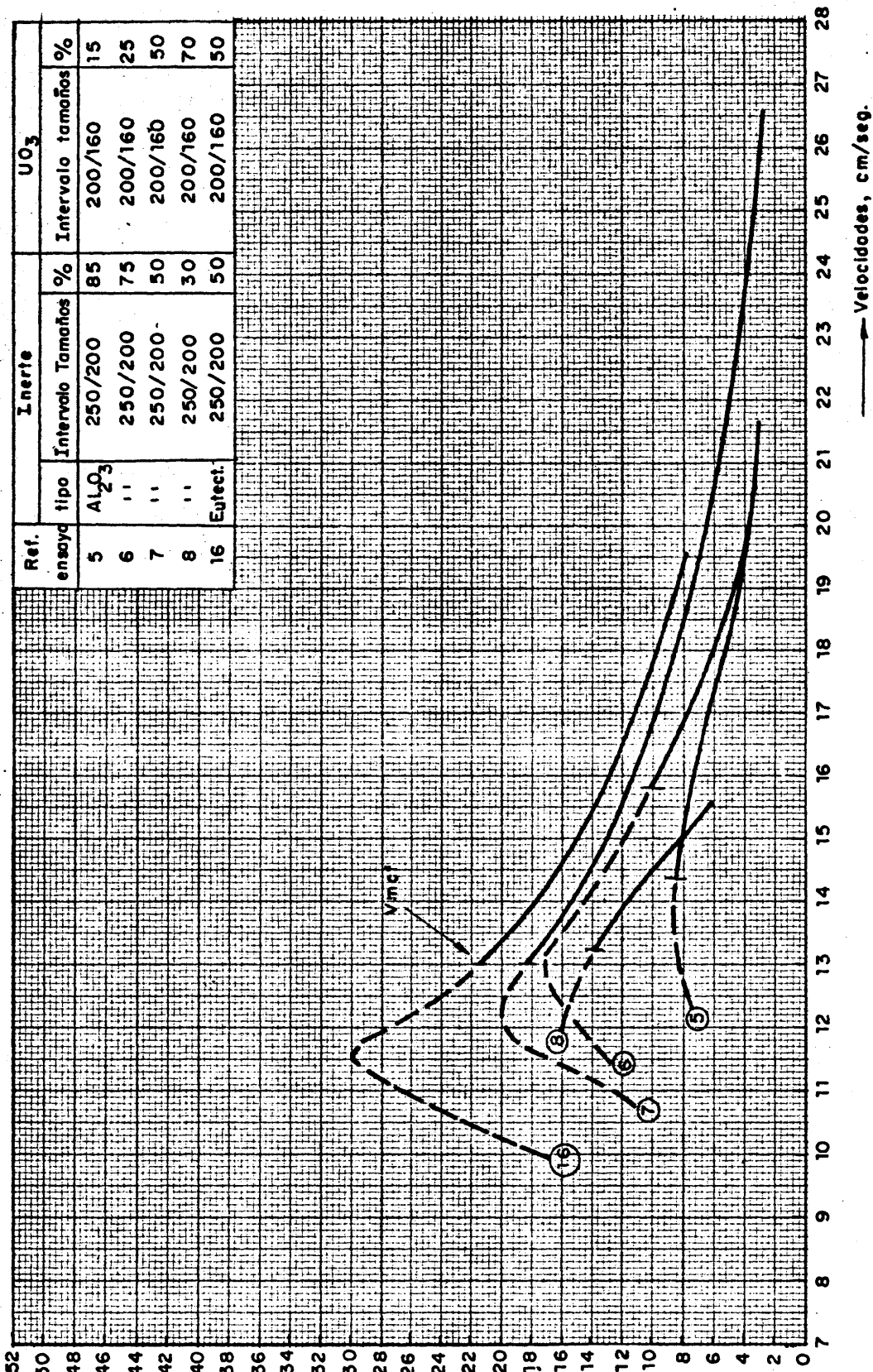


FIG.25.- ALTURAS DE TRIOXIDO SEGREGADO EN LAS MEZCLAS UO<sub>3</sub>—INERTE VS. VELOCIDAD DEL GAS FLUIDIZANTE.(Placa porosa).

Altura de solido segregado

mm

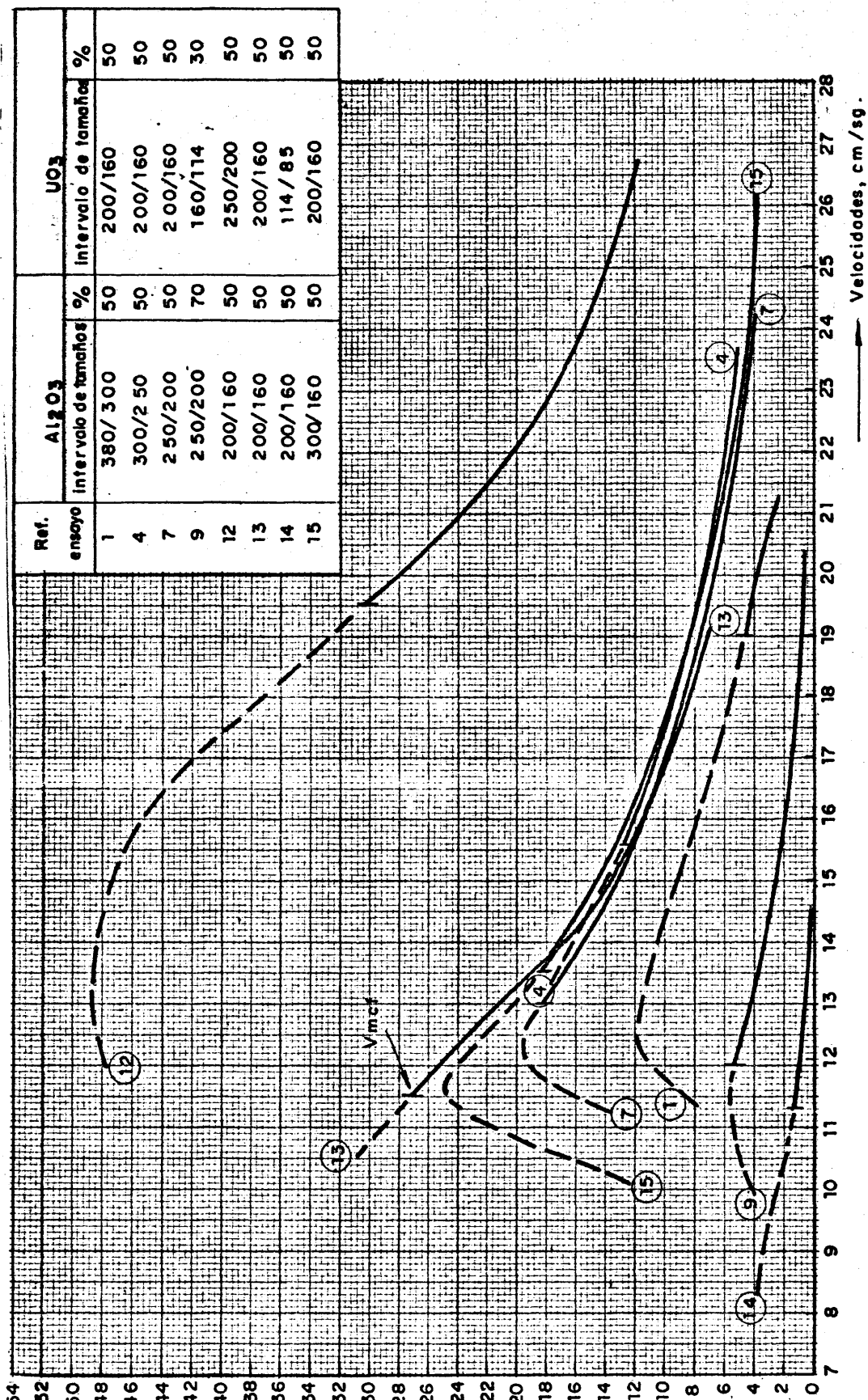


FIG. 26. — ALTURAS DE TRIOXIDO SEGREGADO EN LAS MEZCLAS  $UO_3$  - INERTE VS. VELOCIDAD DEL GAS FLUIDIZANTE. (Placa porosa)

En realidad el fenómeno no es tan sencillo como se ha descrito, ya que cuando las partículas de  $\text{UO}_3$  son bastante más pequeñas que las de inerte se separan en la parte superior. Otras veces las partículas de  $\text{UO}_3$  se depositan en la inferior, en total movimiento, con parte del inerte encima de ellas aún inmóvil.

Es importante la comprensión y resolución del fenómeno de la segregación en el presente caso, ya que si se separa preferentemente el  $\text{UF}_4$  en la parte inferior del lecho, se tendrá una zona en la que la generación de calor por unidad de volumen sería muy fuerte, con el consiguiente peligro de sinte-rización, obstrucción de la placa, etc. Además, cuando el reactor de lecho fluidizado se utiliza para la obtención de datos cinéticos extrayendo muestras de sólido, si el reactor no es totalmente homogéneo se falsearían los resultados.

#### 4.31. ESTUDIO DE LAS VARIABLES QUE AFECTAN A LA SEGREGACION.

Se escogió como variable dependiente la altura ( $H_g$ ) del producto segregado para la velocidad mínima de completa fluidización ya que es el punto a partir del cual todo el sólido está en movimiento. Otros criterios tales como la velocidad lineal de fluidización necesaria para conseguir la total desaparición de la segregación o que ésta tenga un cierto valor, no son tan prácticos como el adoptado por ser la velocidad mínima de completa fluidización aquella en la que ordinariamente interesa trabajar.

#### 4.311. Tipo de placa difusora.

Para comprobar la forma en que la entrada de gas en el lecho afecta el movimiento de las partículas en la base y, por tanto, la segregación, se hicieron ensayos con una placa porosa de vidrio sinterizado y con una placa distribuidora del tipo de campanas de borboteo con las siguientes características:

Diámetro de la columna .....	6,9 cm.
Campanas en la placa .....	30
Taladros por campana .....	8
Diámetro del taladro .....	0,8 mm.
Diámetro exterior de la campana.	8 mm.
Sección de la columna .....	37,4 cm <sup>2</sup> .

El producto empleado principalmente fué  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-250 +200 micras) y UO<sub>3</sub> (-200 +160 micras) mezclado en distintos porcentajes. En la Tabla 14 se resumen los resultados experimentales. De ellos se deduce que con una placa de campanas no hay segregación definida notándose únicamente un ligero aumento de la tonalidad amarillenta, que desaparece rápidamente al aumentar la velocidad lineal.

La inexistencia de segregación en placa de campanas para velocidades mínimas de completa fluidización puede deberse a dos causas diferentes:

1. La sección libre para el paso del gas, al nivel de la placa, es menor en la de campanas ya que éstas ocupan 15,1 cm<sup>2</sup> por lo que el área libre disponible (22,3 cm<sup>2</sup>) para el lecho, es 1,65 veces menor que en el caso de la placa porosa, por lo que la velocidad lineal, al

TABLA 14 - EFECTO DEL TIPO DE PLACA EN LA SEGREGACION EN MEZCLAS  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Y  $\text{UO}_3$ .

Tipo de mezcla. (Tabla 11)	TRIOXIDO DE URANIO			PLACA POROSA			PLACA DE CAMPANAS		
	Intervalo de tamaños (micras)	Diámetro medio. (micras)	Granulometría Intervalo tamaños. (micras)	%	Veloc. mínimas (cm/seg)		Veloc. mínimas (cm/seg)		Altura segregada. $H_s$ (cm)
					Fluidización. ( $v_{mf}$ )	Completa fluidización. ( $v_{mcf}$ )	Fluidización. ( $v_{mf}$ )	Completa fluidización. ( $v_{mcf}$ )	
6	250/200	224	200/160	25	10,8	15,8.	8,9	17,9	0
7	250/200	224	200/160	50	9,5	13,0	8,6	17,3	0
8	250/200	224	200/160	70	9,0	13,2	7,4	14,0	0
15	300/160 (1)	219	200/160	50	9,0	13,5	8,1	14,5	0
17	250/200	224	200/160	60	-	-	8,6	17,3	0
18	200/160	179	160/114	50	-	-	4,9	13,5	0
19	200/160	179	60/40	50	-	-	5,5	13,0	0

(1) Mezcla triple: { -300 +250 { 33 % }  
 { -250 +200 { 33 % }  
 { -200 +160 { 33 % }

nivel de la placa, aumentará por el mismo factor. Por ejemplo: para el ensayo 7 cuando la velocidad en el lecho es de 17,3 cm/seg en realidad en la base de las campanas se tiene 28,6 cm/seg, velocidad a la cual la segregación es muy pequeña, si bien existe en alguna cuantía, cuando se utiliza placa porosa (figura 25).

2. En la placa de campanas la salida del aire es horizontal y en cada orificio se alcanzan velocidades lineares muy altas, por lo que se crea gran turbulencia y agitación que facilita la mezcla del sólido y dificulta la segregación.

Posiblemente ambos efectos participarán en el mejor funcionamiento de la placa de campanas en lo que respecta a este problema aunque, tal vez, el primero tenga una mayor contribución.

El estudio de la segregación se continuó con las placas porosas por ser en éstas en donde era más manifiesta.

#### 4.312. Forma del compuesto inerte.

Para estudiar si la segregación aparecida en las mezclas de  $\text{UO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  era debida a la forma del compuesto inerte, se realizó un ensayo con  $\text{UO}_3$  y eutéctico, ya que la forma de este producto es distinta a la del corindón pues las partículas de este son filiformes e irregulares y las del eutéctico, debido a su preparación por molienda en un molino de discos, son redondeadas.

Para que fueran comparables los resultados de estas mezclas se prepararon con la misma granulometría del  $\text{UO}_3$  (-200 +160 micras) y del inerte (-250 +200 micras) en ambas.

Así, si el factor de forma interviniera en grado apreciable, el  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  determinaría una mayor segregación por ser más fácilmente arrastrables sus partículas por la corriente gaseosa al tener mayor relación superficie/volumen que las del eutéctico.

En la Tabla 15 se resumen los datos de las dos mezclas comparadas y en la figura 25 (ensayos 7 y 16) se muestra gráficamente los valores de las alturas segregadas en función de la velocidad lineal; a partir de ellos se puede deducir que el factor de forma apenas afecta a la segregación. Si la mezcla de  $\text{UO}_3$  - eutéctico tiene un poco más de segregación

TABLA 15 - SEGREGACION DE MEZCLAS DE INERTE Y  $\text{UO}_3$ .  
EFECTO DE LA FORMA DEL INERTE.

$\text{UO}_3$  ..... -200 +160 micras  
Inerte ..... -250 +200 micras  
%  $\text{UO}_3$  ..... 50  
Placa ..... Porosa.

Tipo de mezcla. (Tabla 11).	Inerte	VELOCIDADES MINIMAS (de las mezclas) (cm/seg.)		Sección del lecho (cm <sup>2</sup> )	Peso total cargado. Q (Kg)	Altura de segregación. H <sub>s</sub> (cm)
		Fluidización. (v <sub>mf</sub> )	Completa fluidiz. (v <sub>mcf</sub> )			
7	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9,5	13,0	42,9	1,500	1,8
16	Eutéctico.	8,5	13,0	42,9	1,500	2,1



se puede deber a que éste tiene una densidad algo menor que el corindón (apartado 4.212.) por lo que la diferencia de densidad con el  $\text{UO}_3$  es mayor en la mezcla con el eutéctico que en la del corindón y como después se mostrará en el apartado 4.314., esta variable, densidad, va a ser muy importante en la segregación. En cambio, como se ha dicho más arriba, si el factor de forma influyese la mezcla de  $\text{UO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  tendría que haber dado más segregación que la del eutéctico.

#### 4.314. Porcentaje de $\text{UO}_3$ .

Se estudió la influencia de esta variable manteniendo constantes los tamaños de partículas de ambos componentes (ensayos 5, 6, 7 y 8); el primero de ellos se realizó en un lecho de  $32,2 \text{ cm}^2$  de sección, pero debido a su rotura hubo que trabajar en las restantes experiencias con una columna de  $42,9 \text{ cm}^2$ . Por este motivo, para comparar los ensayos, no basta con el criterio de la altura de segregación ( $H_s$ ), sino que es necesario comparar volúmenes totales segregados ( $S.H_s$ ). Asimismo, es lógico que el lecho que tenga mayor peso total segregue en mayor cuantía para el mismo porcentaje de  $\text{UO}_3$ ; de esta forma el parámetro de comparación de estos ensayos debe ser el volumen segregado por unidad de peso total cargado ( $SH_s/Q$ ).

En la Tabla 16 y en la figura 27 se muestran la dependencia de la segregación con el porcentaje de  $\text{UO}_3$ . Ambas variables pueden ser ligadas mediante la expresión:

$$\frac{SH_s}{Q} = 5,9 \cdot w^{0,55} \quad 63.$$

Si la segregación se refiere a la unidad de peso de trióxido presente se obtiene:

$$\frac{SH_s}{Q.W} = \frac{5,9}{W^{0,45}} \quad 64.$$

Las ecuaciones 63 y 64 indican que al aumentar el porcentaje de  $UO_3$  la cantidad segregada por unidad de peso cargado aumenta, pero si se considera por unidad de peso de  $UO_3$  la cantidad segregada disminuye al aumentar el porcentaje. Una posible explicación de este comportamiento puede encontrarse al considerar las densidades aparentes de los lechos fluidizados; en el caso de una mezcla inicialmente homogénea y rica en  $UO_3$  la densidad del lecho es más parecida al del componente más denso ( $UO_3$ ) por lo que la segregación de éste no es tan fácil.

TABLA 16 - SEGREGACION DE MEZCLAS DE INERTE Y  $UO_3$ .  
EFECTO DEL CONTENIDO DE  $UO_3$ .

$UO_3$  ..... -200  $\pm$  160 micras  
 $\alpha$ - $Al_2O_3$  ..... -250  $\pm$  200 micras  
Placa ..... Porosa.

En- sa- yo.	Conte- nido en $UO_3$ %	Peso to- tal car- gado. (Kg)	Sección del le- cho. $S$ ( $cm^2$ )	Altura segre- gada. $H_s$ (cm)	$\frac{SH_s}{Q}$ ( $cm^3/Kg$ )
5	15	1,000	32,2	0,8	25,8
6	25	1,200	42,9	1,0	35,7
7	50	1,500	42,9	1,8	51,4
8	70	1,000	42,9	1,4	60,0

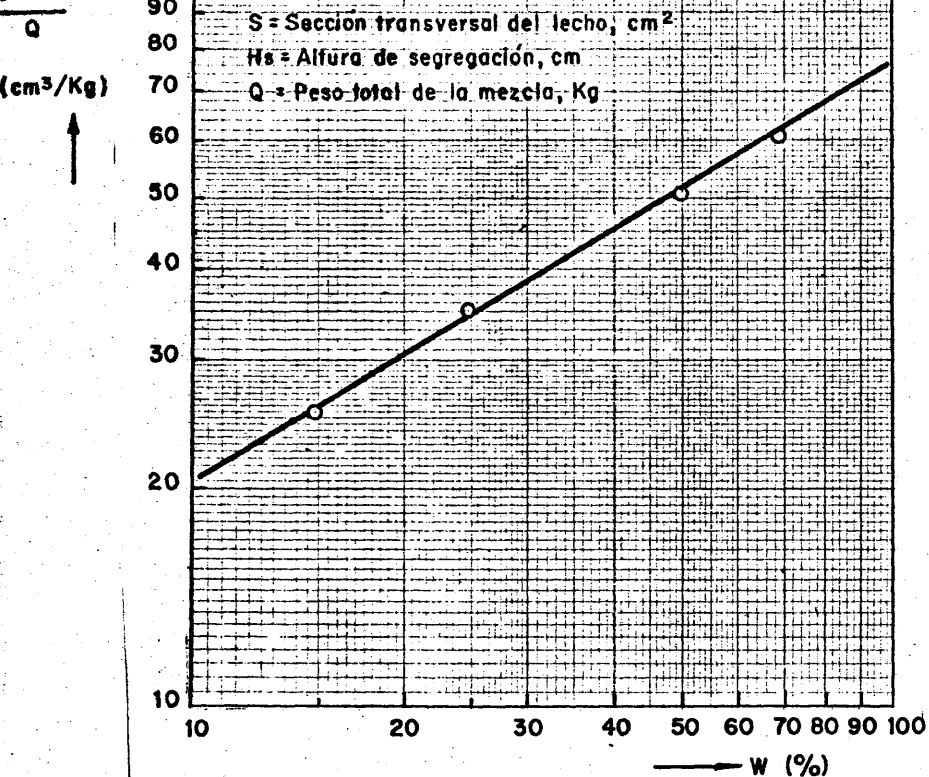


FIG.27.— INFLUENCIA DEL PORCENTAJE DE  $\text{UO}_3$  EN LA SEGREGACION

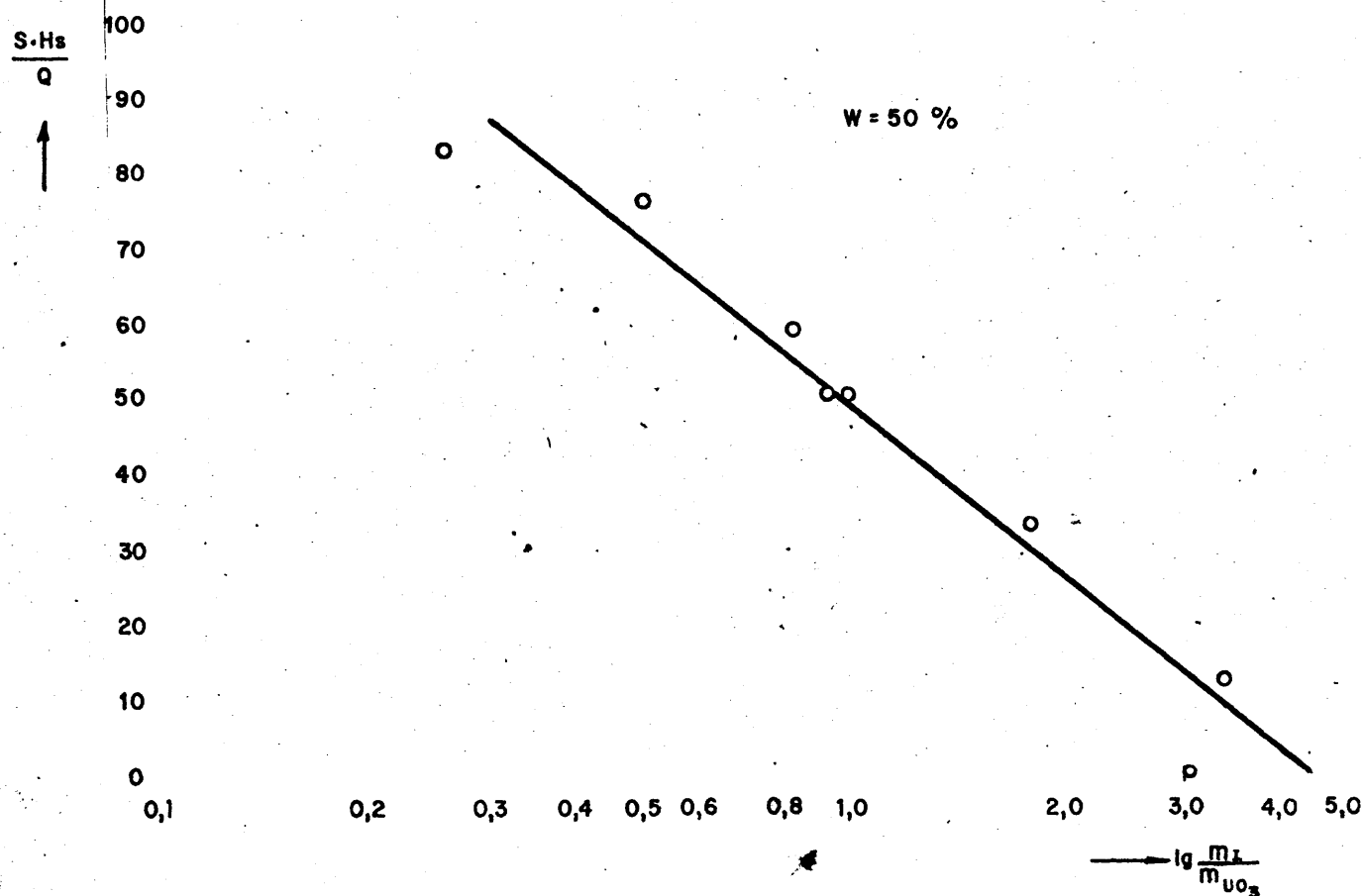


FIG.28.— EFECTO DE LOS TAMAÑOS DE PARTICULA EN LA SEGREGACION.

#### 4.314. Tamaño de las partículas.

En los ensayos resumidos en la Tabla 11, a la vez que se estudiaban las características fluidodinámicas se obtuvieron datos sobre segregación. Estos permiten estudiar el efecto del tamaño de partícula para el mismo porcentaje de  $UO_3$  (50 %). En la Tabla 17 se muestran los resultados experimentales pudiéndose observar que para el mismo tamaño de corindón (-200 +160 micras), la cuantía de la segregación ( $SH_g/WQ$ ) disminuye al decrecer el tamaño de partícula del trióxido (ensayos 12, 13 y 14), e incluso cuando el inerte es de tamaño grande con respecto a aquél (ensayos 1, 2 y 3) la segregación llega a desaparecer totalmente en la parte inferior. En estos últimos (ensayos 2 y 3) ocurre el proceso inverso al señalado hasta aquí, ya que las partículas de  $UO_3$ , por su tamaño, tienen mucho menos peso que las de corindón y son arrastradas a la zona superior del lecho.

En los ensayos 1, 4, 7, 13 y 15 se aprecia que para un mismo tamaño de  $UO_3$  (-200 +160 micras), al disminuir el tamaño de partícula del corindón la segregación aumenta.

De estos ensayos puede deducirse que, independientemente del contenido de  $UO_3$  en la mezcla, la segregación es función de la relación de los pesos individuales de las partículas (octava columna de la tabla 17). En la figura 28 se muestra la cuantía de la segregación en función de dicha relación ajustándose la función con la expresión:

$$\frac{S.H_g}{Q.W} = 1,00 - 1,44 \lg m_I / m_{UO_3}$$

TABLA 17 - SEGREGACION DE MEZCLAS DE INERTE Y  $UO_3$ .  
EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA.

Placa: porosa.

Porcentaje de  $UO_3$  : 50 %.

Tipo de mezcla. (Tabla 11)	Tamaño medio de partícula (micras)		Peso total cargado. Q (Kg)	Sección del lecho. $S$ ( $cm^2$ )	Altura segregada. $H_s$ (cm)	$\frac{SH_s}{Q.W}$ $\left(\frac{1}{100} \frac{cm^3 UO_3}{Kgr}\right)$	Relación de pesos de las partículas ( $m_I/m_{UO_3}$ )
	$UO_3$	$Al_2O_3$					
1	179	338	1,200	32,2	0,5	0,270	3,4
2	98	338	1,140	32,2	0	0	20,6
3	71	338	1,200	32,2	0	0	54,7
12	224	179	1,200	32,2	3,1	1,680	0,26
13	179	179	1,500	42,9	2,7	1,540	0,51
14	98	179	1,160	32,2	0,1	0,056	3,1
4	179	274	1,500	42,9	1,2	0,686	1,5
7	179	224	1,500	42,9	1,8	1,028	1,0
15	179	219	1,500	42,9	1,8	1,028	0,92

La relación de pesos se ha establecido mediante la ecuación:

$$\frac{m_I}{m_{UO_3}} = \frac{\rho_I}{\rho_{UO_3}} \left( \frac{D_I}{D_{UO_3}} \right)^3 \quad 66.$$

en la que se han adoptado para las densidades del sólido los valores obtenidos en 4.212.

La mínima cantidad de  $\text{UO}_3$  que se puede segregar es el contenido total de éste en la mezcla ( $Q.W/100$ ), y corresponde a valores muy bajos de  $m_I/m_{\text{UO}_3}$ .

De estos ensayos se deduce la importancia que tiene el tamaño de partícula de  $\text{UO}_3$  en la segregación, lo que puede influir en la mecánica del lecho fluidizado de obtención de  $\text{UF}_6$ , ya que a lo largo de la reacción el sólido reactivo disminuye de tamaño hasta desaparecer mientras el material inerte permanece inalterable. Si se supone que aquél reacciona según el modelo de esfera decreciente es posible, en principio, calcular, a partir de una composición inicial en  $\text{UF}_4$  - inerte, el tamaño y el porcentaje del primero, cuando el proceso haya transcurrido en un cierto grado. En efecto, si se admite para una mayor facilidad de cálculo (y no lejana a la realidad) que las partículas son esféricas, y que la variación transcurre por igual en todas ellas, la relación de pesos de sólido reactivo inicial y al cabo de un cierto tiempo, es:

$$\frac{m_o}{m_t} = \left( \frac{D_o}{D_t} \right)^3 \quad 67.$$

En la Tabla 18 se muestra, para un caso que puede ajustarse a la realidad, la evolución del porcentaje de  $\text{UF}_4$  en función del tamaño de partícula en una mezcla que en el momento inicial tiene un 50 % de inerte. Estas mezclas se prepararon artificialmente con corindón de -250 +200 micras y se estudió su segregación (Tabla 19) comprobándose que tanto al disminuir el tamaño de  $\text{UO}_3$  como su contenido, llega a desaparecer la sepa-

TABLA 18 - EVOLUCION DEL PORCENTAJE DE  $UF_4$ , EN FUNCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA, CON FORMACION DE  $UF_6$ . (Modelo de esfera decreciente).

Tiempo de referencia.	TAMAÑO DE PARTICULA DE $UF_4$ (micras)		$UF_4$ en la mezcla (%)
	Intervalo de tamaños.	Diámetro medio.	
$t_0$	-200 +160	179	50
$t_1$	-160 +114	135	30
$t_2$	-114 +85	98	14
$t_3$	-85 +40	71	6

TABLA 19 - EFECTO DEL CONTENIDO Y DEL TAMAÑO DE PARTICULA SOBRE LA SEGREGACION.

$Al_2O_3$ : -250 +200 micras ( $D_p$  : 224 micras)

Placa : porosa.

Tipo de mezcla. (Tabla 11).	Tamaño medio de partícula de $UO_3$ (micras).	Porcentaje, $UO_3$ (%)	Peso total cargado. Q (Kgs)	Sección del lecho S ( $cm^2$ )	Altura segregada. $H_s$ (cm)	$\frac{SH_s}{Q.W}$ $\left( \frac{1}{100} \frac{cm^3}{Kg} \right)$
7	179	50	1,500	42,9	1,8	1,028
9	135	30	1,043	42,9	0,5	0,694
10	98	14	0,873	42,9	0	0,0
11	71	6	0,798	42,9	0	0,0

ración del sólido más denso, lo que está de acuerdo con los resultados de este apartado y del anterior.

Hay que hacer notar que en ninguna de las mezclas de la Tabla 19 se observó arrastre de finos fuera del lecho a velocidades algo superiores a las de  $v_{mcf}$ , lo que confirma la eficacia del inerte como soporte de dichos finos.

#### 4.32. CORRELACION PROPUESTA CON UNA PLACA POROSA.

En el apartado 4.311. se ha podido comprobar que la segregación depende del tipo de placa utilizada ya que con una porosa es abundante, mientras que en placa del tipo de campanas de borboteo es muy escasa. Por otra parte, son variables importantes las densidades de los sólidos y el tamaño relativo de las partículas (apartado 4.314.) así como el porcentaje del  $UO_3$  en la mezcla (apartado 4.313.), mientras que la forma de las partículas tiene poca influencia (apartado 4.312.).

De esta forma, se tiene:

$$\frac{SH_s}{Q} = f \left( \frac{m_I}{m_{UO_3}}, W \right) \quad 68.$$

El estudio se concretó a la segregación en lechos fluidizados con placa porosa ya que en ellos es más manifiesta y más fácilmente medible. La expresión 63 se obtuvo con mezclas de  $UO_3$  y  $Al_2O_3$  en las que no se varió los tamaños de partícula, mientras el contenido del primero osciló entre el 15 y el 70 %. A partir de ella y en forma general se puede escribir:

$$\frac{SH_s}{Q \cdot W^{0,55}} = J \quad 69.$$



en la que  $J$  es una constante que depende de las características de los sólidos (densidad y tamaño, principalmente, o bien, relación de los pesos de las partículas,  $m_I/m_{UO_3}$ ). La dependencia de  $J$  con la citada relación se puede deducir en la ecuación 65, obtenida con diferentes tamaños de cada componente pero para un valor de  $W$  del 50 %. Así, si en esa expresión ambos miembros de la ecuación se multiplican por el correspondiente valor de  $W^{0,45}$ , para  $W = 50$ , se tiene:

$$\frac{SH_s}{Q \cdot 8,6} = 5,8 - 8,4 \lg \frac{m_I}{m_{UO_3}} \quad " \quad (50^{0,55} = 8,6) \quad 70.$$

que en el caso general será:

$$\frac{SH_s}{Q \cdot W^{0,55}} = a - b \cdot \lg \frac{m_I}{m_{UO_3}} \quad 71.$$

En la Tabla 20 se resumen los datos necesarios para la comprobación de la correlación anterior para todos los ensayos realizados en placa porosa. En la figura 29 se ha representado gráficamente los valores de  $(SH_s/Q \cdot W^{0,55})$  vs.  $m_I/m_{UO_3}$  en escala semilogarítmica. Ajustando por mínimos cuadrados, se obtiene:

$$\frac{S.H_s}{Q \cdot W^{0,55}} = 5,81 - 8,37 \lg \frac{m_I}{m_{UO_3}} \quad 72.$$

expresión que coincide con la 70. El coeficiente de correlación es 0,975, superior a 0,576 que es el tabulado para 12 ensayos

**TABLA 20 - DATOS PRINCIPALES EN LOS ESTUDIOS DE  
SEGREGACION CON PLACA POROSA,  
(Densidad del  $UO_3$ : 6,9 gr/cm<sup>3</sup>.)**

Tipo de mezcla. Tabla 11	DATOS DE LOS SOLIDOS.						DATOS DE LA COLUMNA DE FLUIDIZACION.		DATOS DE SEGREGACION.	
	Inerte.		$UO_3$		$\frac{m_I}{m_{UO_3}}$		Peso total de solidos cargados. Q (Kg).	Sección transvers. del lecho. S (cm <sup>2</sup> ).	Altura segreg. para $v_{mf}$ (cm)	Factor de seg $\frac{S.H_s}{Q.W^{0.55}}$
	Tipo	Tamaño medio de part. $D_I$ (micras)	Densidad. $\rho_I$ (gr/cm <sup>3</sup> )	Tamaño medio de part. $D_{UO_3}$ (micras)	Contenido en la mezcla $W$ (%)					
1	$Al_2O_3$	338	3,5	179	50	3,4	1,200	32,2	0,5	1,57
2	"	338	"	98	50	20,6	1,140	32,2	0,0	0,0
3	"	338	"	71	50	54,7	1,200	32,2	0,0	0,0
4	"	274	"	179	50	1,8	1,500	42,9	1,2	3,99
5	"	224	"	179	15	1,0	1,000	32,2	0,8	5,82
6	"	224	"	179	25	1,0	1,200	42,9	1,0	6,07
7	"	224	"	179	50	1,0	1,500	42,9	1,8	5,97
8	"	224	"	179	70	1,0	1,000	42,9	1,4	5,80
9	"	224	"	135	30	2,3	1,043	42,9	0,5	3,20
10	"	224	"	98	14	8,6	0,873	42,9	0,0	0,0
11	"	224	"	71	6	15,7	0,798	42,9	0,0	0,0
12	"	179	"	224	50	0,26	1,200	32,2	3,1	9,77
13	"	179	"	179	50	0,51	1,500	42,9	2,7	8,95
14	"	179	"	98	50	3,1	1,160	32,2	0,1	0,33
15	"	219	"	179	50	0,91	1,500	42,9	1,8	5,96
16	Eutec	224	3,0	179	50	0,85	1,500	42,9	2,1	6,97

$\frac{SH_s}{QW^{0.55}}$

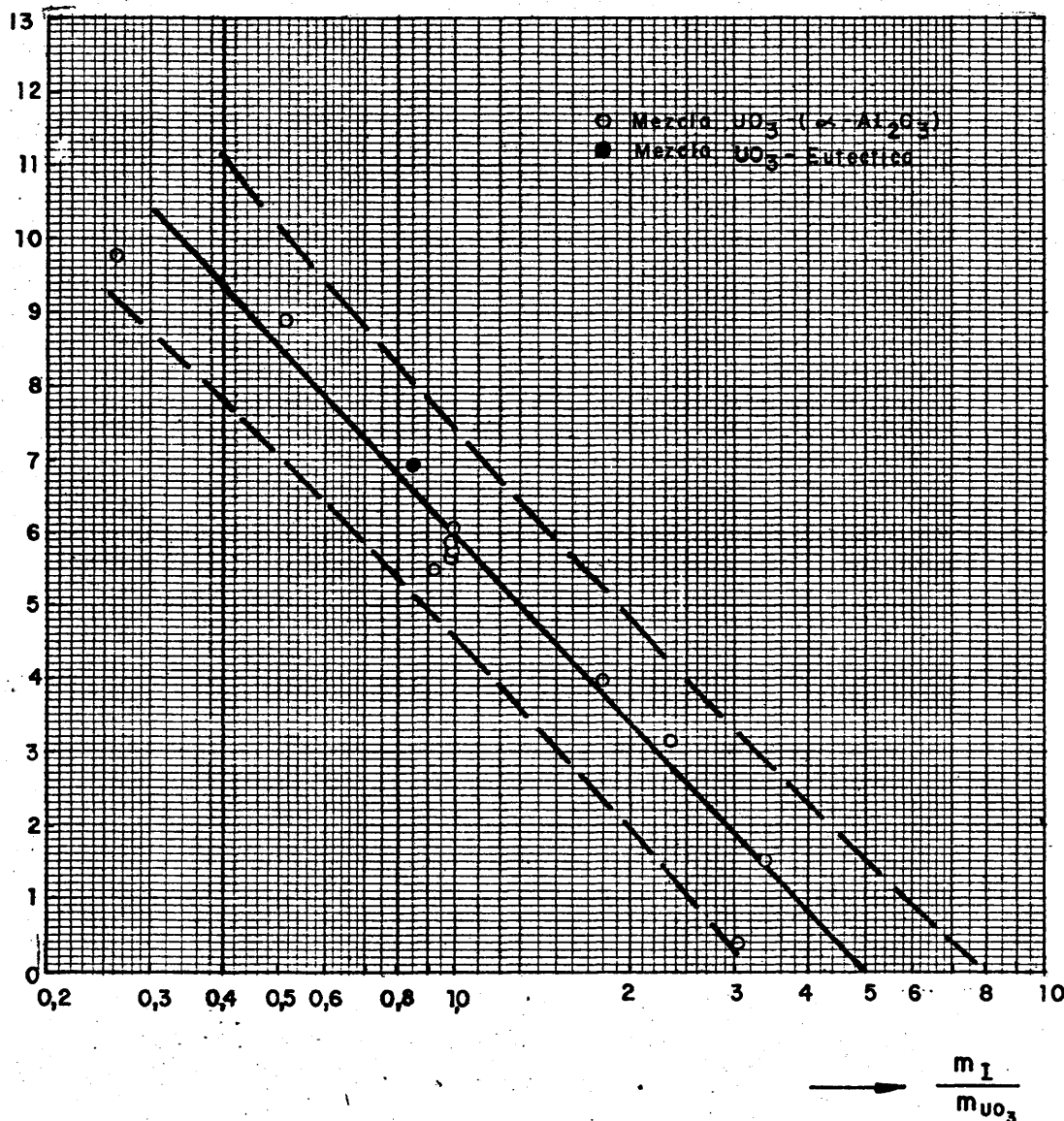


FIG. 29 .- FACTOR DE SEGREGACION EN FUNCION DE LA RELACION DE PESOS DE LAS PARTICULAS INDIVIDUALES PARA MEZCLAS DE  $UO_3 - \alpha-Al_2O_3$  O DE  $UO_3 - \text{EUTECTICO}$ .

(otros cuatro de ellos no dieron segregación) con un nivel de seguridad del 95 %.

De 72 se deduce que para valores  $m_I/m_{UO_3}$  superiores a 4,9 no hay segregación, lo que se confirma con el resultado de los ensayos 2, 3, 10 y 11. En el caso concreto de mezclas de  $UO_3$  y corindón esto equivale a establecer que la segregación desaparece cuando las relaciones de diámetro del inerte al del trióxido es mayor de 2,1.

En la figura 29 se observa la circunstancia aparentemente paradójica de que una mezcla de dos partículas de igual peso ( $m_I/m_{UO_3} = 1$ ) segreguen las más densas e incluso para la relación de pesos superiores a la unidad. Esto se debe a que para igualdad de pesos las menos densas presentan mayor superficie al gas y, por tanto, mayor rozamiento por lo que son arrastradas más fácilmente.

La ecuación 72 ha mostrado su validez para su aplicación a mezclas de productos heterogéneos fluidizados en placa porosa, y en los que el contenido de partículas más pesadas varía entre el 10 y el 90 % en peso.

La máxima segregación posible será cuando todo el producto más pesado haya segregado. Si en los anteriores ensayos la zona segregada estaba constituida únicamente por  $UO_3$ , lo cual, en primera aproximación, puede admitirse, se tendrá que, en cada caso, la segregación máxima será:

$$(SH_s)_{\text{máx.}} = \frac{Q.W}{100. \rho_{UO_3}'}^{\prime}$$

Sustituyendo 73 en 72 y tomando para la densidad aparente del  $UO_3$  en lechos fluidizados el valor medio de  $0,0035 \text{ Kg/cm}^3$  (129), se obtiene:

$$\log \frac{m_I}{m_{UO_3}} = 0,69 - 0,34 W^{0,45} \quad 74.$$

Esta ecuación liga la relación de pesos de las partículas individuales con los porcentajes de  $UO_3$  en una mezcla, para que todo este último componente se encuentre segregado en el punto de velocidad mínima de completa fluidización ( $v_{mcf}$ ). En la figura 30 se ha trazado gráficamente la anterior expresión; en ella, puntos experimentales por debajo de la curva indican segregación total.

De la ecuación 72 se deduce que la segregación es nula en  $v_{mcf}$  para cualquier porcentaje ( $W$ ) de  $UO_3$  cuando

$\frac{m_I}{m_{UO_3}} = 4,9$  (línea horizontal de la figura 30), con lo que dicha figura se puede dividir en tres zonas: segregación total, parcial o nula del  $UO_3$ .

En la zona intermedia se pueden trazar líneas de igual porcentaje de  $UO_3$  segregado referido al trióxido total cargado:

$$Y = \frac{\text{peso de } UO_3 \text{ segregado}}{\text{peso de } UO_3 \text{ cargado}} \times 100 = \frac{SH_s \cdot \rho''_{UO_3}}{Q \cdot W} \cdot 10 \quad 75.$$

Sustituyendo 75 en 72 se obtiene:

$$Y = \frac{100}{W^{0,45}} \left( 2,04 - 2,93 \lg \frac{m_I}{m_{UO_3}} \right) \quad 76.$$

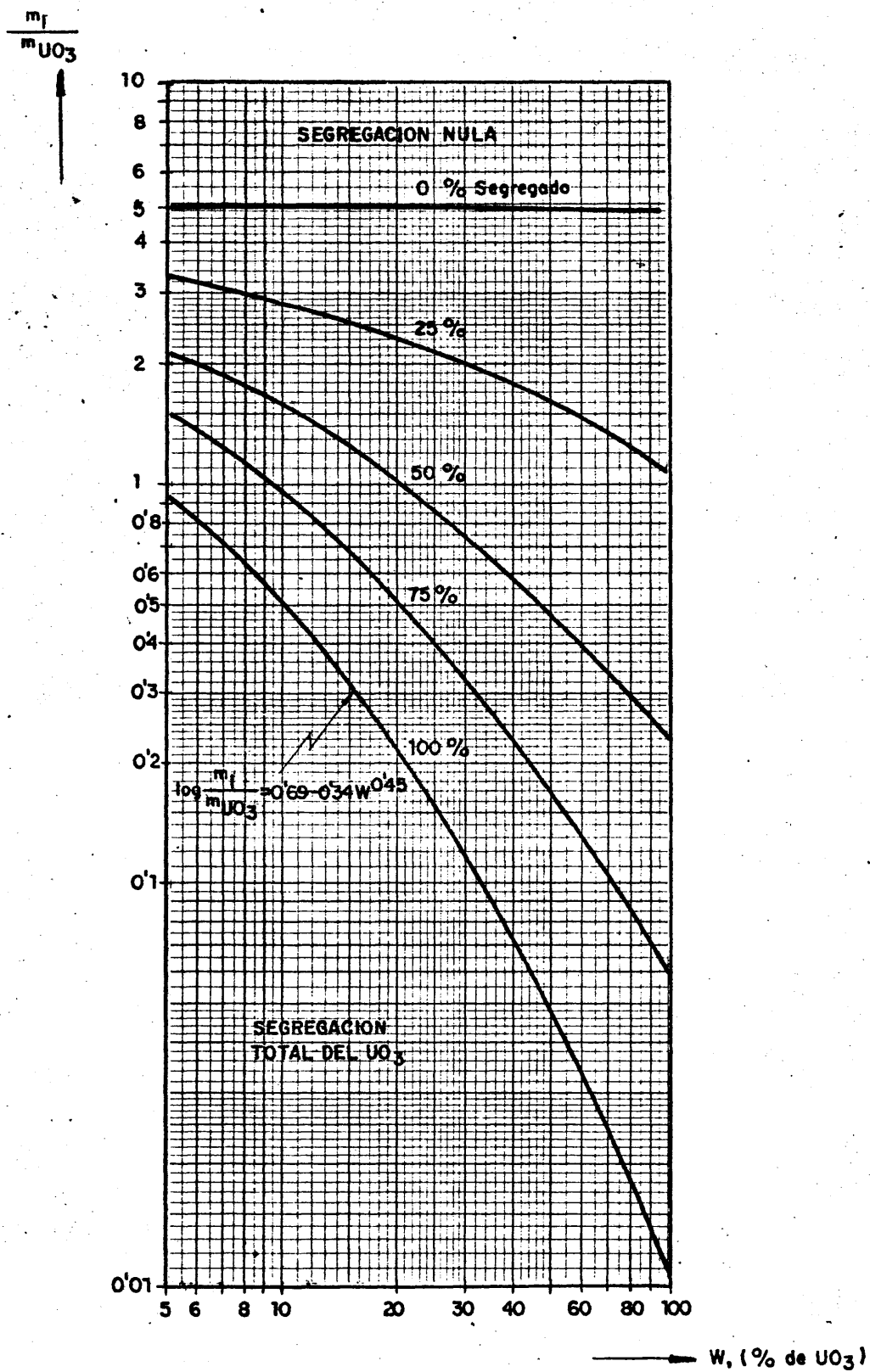


FIG. 30.- MEZCLAS  $UO_3$  - CORINDON. SEGREGACION RELATIVA DEL  $UO_3$  EN FUNCION DE SU CONTENIDO Y DE LA RELACION DE PESOS DE LAS PARTICULAS INDIVIDUALES.

que permite trazar las citadas líneas.

De esta forma, la aplicación práctica es inmediata: por ejemplo, si se mezcla el 50 % de corindón de -200 +160 micras con trióxido de -160 +114 micras, la relación de pesos de ambas partículas es de 2,9, deduciéndose de la figura 30 que en el punto de velocidad mínima de completa fluidización aproximadamente el 12 % del  $\text{UO}_3$  estará segregado en la parte inferior del lecho.

#### 4.4. INERTE Y PLACA MAS ADECUADOS PARA LA OBTENCION DE $\text{UF}_6$ .

A la vista de los resultados obtenidos, el material inerte más apropiado para mezclar con el  $\text{UF}_4$  es el corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) calidad "blanco-nieve".

He aquí algunas ventajas frente a los otros dos materiales inertes, aparte del común a los tres de no ser atacados por el flúor:

- 1º) Alta pureza: 99,5 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como mínimo.
- 2º) No se rompe por fluidización.
- 3º) Su coste es de 22 pts/Kg., obteniéndose ya tamizado y con la granulometría deseada.

Aunque el eutéctico sea en si muy apropiado, su laboriosa obtención lo desaconseja. Además, tiene un precio más caro por el  $\text{CaF}_2$  y el  $\text{MgF}_2$  que contiene y requiere mucha mano de obra para su fusión ( $950^\circ\text{C}$ ), molienda y posterior tamizado.

El  $\text{CaF}_2$  también es más caro que el corindón pues precisa una flotación y una separación magnética, las cuales no eliminan totalmente la sílice que es fácilmente atacable por el flúor. Además se rompe al fluidizarle a  $450^\circ\text{C}$ .

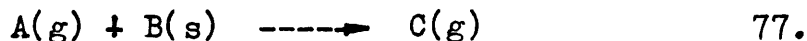
La placa a utilizar en los reactores de lecho fluidizado deberá ser del tipo de campanas de borboteo ya que la segregación en ella es mínima, pues para idénticas velocidades lineales en el lecho apenas muestra segregación comparada con la porosa. Además, no presenta pérdida de carga apreciable, a las velocidades lineales de trabajo, factor a considerar en el caso de operar con flúor suministrado desde una celda electrolítica.



## 5. CINETICA DE LA FLUORACION DEL TETRAFLUORURO DE URANIO.

### 5.1. REACCIONES SOLIDO-GAS CON DESAPARICION DE AQUEL.

Sea la reacción:



en la que el tamaño de la partícula de sólido disminuye a lo largo del tiempo hasta desaparecer totalmente. En la figura 31 se muestra el esquema de la reacción ideal de una partícula y la variación de la concentración del gas en su reacción con aquélla.

Para que la reacción progrese es necesario que transcurran o se cumplan los siguientes pasos, de los cuales los 2 y 4 pueden no presentarse en algunas reacciones:

1. El gas reactivo A debe atravesar la interfase gaseosa que rodea la partícula.
2. El gas reactivo A se difunde a través de los poros de la partícula.
3. Reacción de A con el sólido B en la superficie y/o en el interior de la partícula.
4. El gas producto C se difunde hacia el exterior de la partícula.
5. Idem, debe difundirse a través de la interfase gaseosa.

Cada paso ofrece una cierta resistencia frente al proceso que debe ser vencida para que éste tenga lugar. Estas resistencias están colocadas en forma intermedia entre en serie y en paralelo, ya que si el sólido es poroso la conversión ocurre simultáneamente (fig. 32) en distintos lugares del poro y de

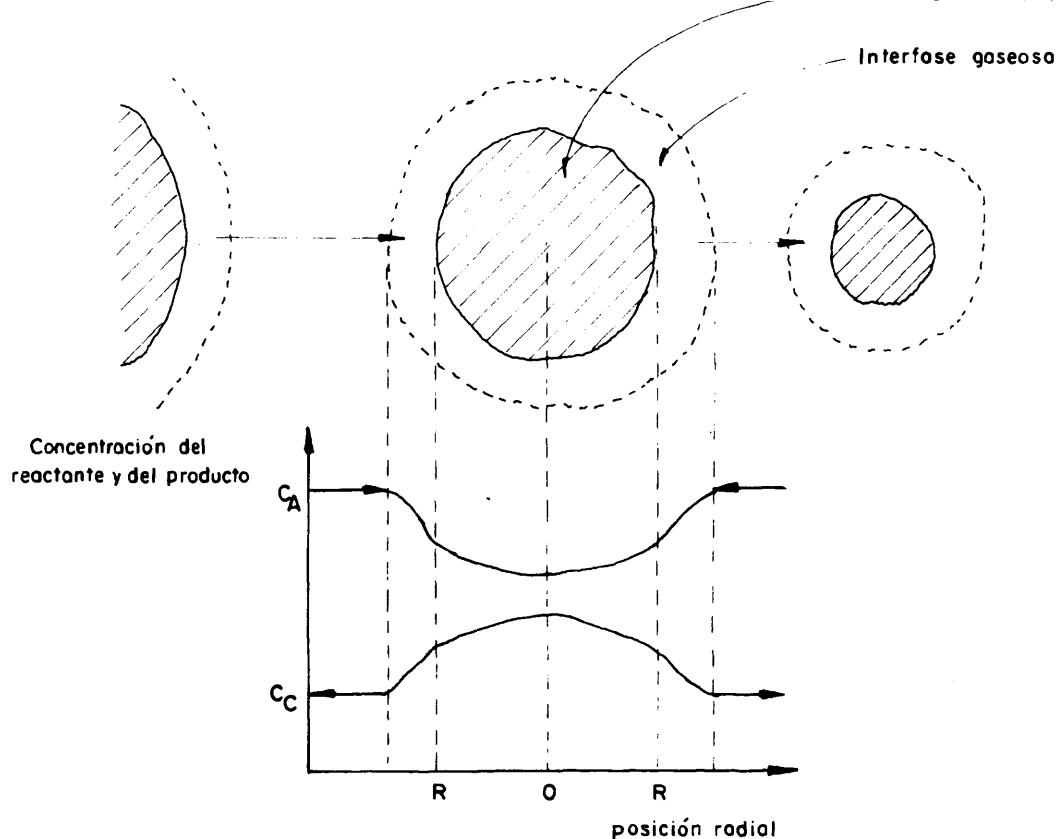


FIG. 31.- REPRESENTACION DE LA CONCENTRACION DE LOS GASES REACTIVOS Y PRODUCTOS PARA LA REACCION  $A(g) + B(s) \rightarrow C(g)$

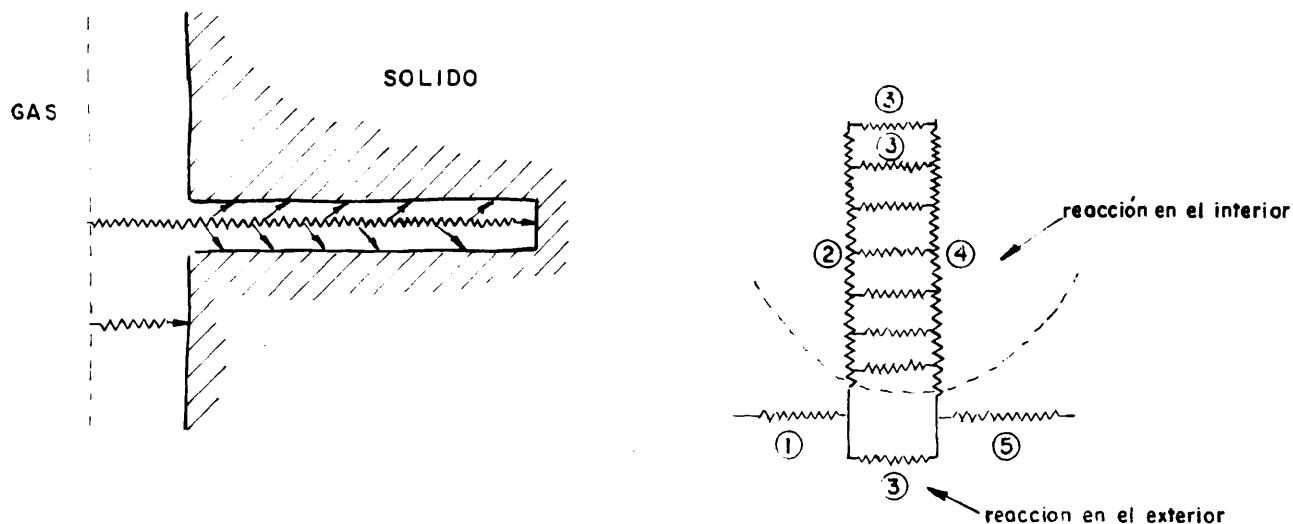


FIG. 32.- REACCION EN UN SOLIDO POROSO. ANALOGIA ELECTRICA DE LOS PASOS QUE OCURREN EN LA REACCION.

la superficie. Así pues los pasos 1 y 5 están en serie con los demás mientras que los 2, 3 y 4 están en paralelo (fig. 32).

Las variables que afecten a cualquiera de estos pasos pueden o no tener influencia sobre la velocidad de reacción según sea la velocidad relativa de cada paso, afectando al proceso global en la cuantía en que influyan en el paso más lento. Sin embargo conviene considerar como las principales variables de operación en un reactor pueden afectar a cada paso considerado individualmente:

Pasos 1 y 5: Un aumento de la velocidad lineal del gas, al disminuir el espesor de la interfase gaseosa, facilitará la difusión de reactantes y productos a través de ella.

-La temperatura y en general todas las variables que afecten a los coeficientes de difusión de reactantes y productos influirán, asimismo, en esta etapa.

-Presiones parciales altas de reactante facilitan esta etapa.

Pasos 2 y 4: A medida que transcurre la reacción y aumenta el grado de conversión del sólido, los poros se irán agrandando por la desaparición del sólido y éstos pasos irán teniendo cada vez menos importancia relativa.

-La temperatura ejercerá un efecto semejante al señalado en los pasos 1 y 5 al actuar sobre los coeficientes de difusión, pero como aumenta la viscosidad de los gases, al crecer esta variable, el resultado neto es una disminución de la difusión a temperaturas altas con respecto a temperaturas,

bajas.

- Las presiones parciales de los gases tienen el mismo efecto que en las etapas 1 y 5.
- Debe tenerse en cuenta que los pasos 2 y 4 pueden verse exaltados o disminuidos en los casos en que la estructura de la partícula cambia con la reacción haciéndose menos o más porosa, respectivamente. Además, la temperatura puede alterar la porosidad por efectos de sinterización.

Paso 3: La temperatura ejerce un efecto positivo de acuerdo, normalmente, con la ley de Arrhenius.

- Las presiones parciales tienen idénticos efectos a las citadas anteriormente.

La velocidad de una reacción dada está determinada por un gradiente y una resistencia. El gradiente, en el caso concreto de una reacción de primer orden, estaría representado por la concentración del reactante gaseoso y con ello,

$$r = \frac{C_A}{R'_1 + R'_2 + R'_3} \quad 78.$$

$R'_i$  representa la resistencia de cada paso que se opone a la reacción. La ecuación 78 adopta una forma más usual en cinética química:

$$r = K C_A \quad 79.$$

siendo  $K$  el coeficiente general de velocidad de reacción.

La velocidad de reacción se define como:

$$r' = \frac{dn_A}{d\theta} \quad 80.$$

pero con esta definición resulta ser una magnitud extensiva y poco práctica por lo que hay que referirla a la unidad de superficie, volumen o masa de sólido para hacerla así intensiva y de aplicación más directa.

Así, para una reacción de primer orden se puede escribir:

$$r = - \frac{1}{V} \frac{dn_A}{d\theta} = K_V C_A \quad 81.$$

$$r = - \frac{1}{S} \frac{dn_A}{d\theta} = K_S C_A \quad 82.$$

$$r = - \frac{1}{W} \frac{dn_A}{d\theta} = K C_A \quad 83$$

resultando que:

$$K_V \cdot V = K_S \cdot S = K \cdot W \quad 84$$

De las ecuaciones 81, 82 y 83 la más práctica y útil, y que se va a adoptar, es la que da la velocidad de reacción por unidad de peso de sólido presente.

Así, pues, la ecuación 78 aplicada a la reacción 77 del presente proceso, con resistencias en serie y en paralelo entre

si, se convierte, según Levenspiel (101), en:

$$-\frac{1}{V} \frac{dn_A}{d\theta} = \frac{1}{\frac{V}{K_g \cdot S_{ext}} + \frac{1}{K_v \epsilon \left[ \frac{S_{in}}{(S_{in} + S_{ex})} \right] + K_s (S_{ex}/V)}} C_A \quad 85.$$

Mediante la igualdad 84, la ecuación 85 se convierte en:

$$-\frac{1}{W} \frac{dn_A}{d\theta} = \frac{1}{\frac{W}{K_g \cdot S_{ext}} + \frac{1}{K \epsilon \left[ \frac{S_{in}}{(S_{in} + S_{ex})} \right] + K \left[ \frac{S_{ex}}{(S_{in} + S_{ex})} \right]}} C_A \quad 86.$$

resistencia de la:  $\underbrace{\quad}_{\text{capa de gas}}$   $\underbrace{\quad}_{\text{reacción en el interior}}$   $\underbrace{\quad}_{\text{reacción en el exterior}}$

donde se muestra la adecuada combinación de las resistencias que ocurren en la reacción 77.

## 5.2. APLICACION DE LOS REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO A LA OBTENCION DE VELOCIDADES DE REACCION.

Un reactor que funcione con cargas de sólido puede utilizarse para la deducción de datos cinéticos. En principio el problema puede presentar dificultades ya que a lo largo del tiempo varían la composición del sólido y, por tanto, la del gas de salida, al ser distinto en cada momento las cantidades de sólido activo presente y, por tanto, las conversiones, para condiciones fijas de alimentación, de gas. Esto es tanto más notorio cuanto mayor es la velocidad de reacción ya que en un proceso muy lento varía poco la conversión del gas a su paso a través del sólido, siendo prácticamente iguales las composiciones de entrada y la de salida.

Sin embargo, el sistema presenta la ventaja de que los datos que se obtienen son directamente aplicables a los reactores de lecho fluidizado continuos siempre que se mantengan las características del flujo de gas o se conozcan los adecuados parámetros de extrapolación.

El objetivo de los cálculos cinéticos es encontrar unos valores numéricos para las velocidades de reacción ( $r_A$ ) para distintas condiciones de operación y a continuación relacionar aquéllos con dichas variables para obtener la expresión general.

## 5.21. REACCIONES SOLIDO-GAS EN REACTORES CON FLUJO CONSTANTE DE GAS.

### 5.211. Ecuación general.

La velocidad de reacción en un espacio diferencial de un reactor, tal como el esquematizado en la figura 33, en el que hay un peso de producto activo  $dW$  y en un instante determinado será:

$$r_A = \frac{\text{moles de gas que se convierten en el espacio diferencial}}{d\theta \cdot dW} \quad 87.$$

Por un adecuado balance de materia (130) la ecuación 87 se convierte en:

$$r_A = \frac{F \cdot dX}{dW} \quad 88.$$

Aplicando la ecuación anterior a todo el reactor:

$$\int_0^W \frac{dW}{F} = \int_{x_0}^{x_s} \frac{dX}{r_A} \quad 89.$$

Los límites de la integración quedan establecidos por la conversión existente en el gas cuando ha atravesado un peso de sólido activo determinado

$$\frac{W}{F} = \int_{x_0}^{x_s} \frac{dX}{r_A} \quad 90.$$

En la ecuación anterior  $W$  es el peso de sólido reaccionante existente en el momento que se considera y en el que la conversión de salida del gas es  $X_s$ . La velocidad de reacción,  $r_A$ , es la correspondiente a las condiciones existentes en ese momento en cada punto del reactor (a lo largo de la variación de la conversión " $X$ ") y que puede depender de:

- Temperatura.
- Concentraciones de los gases.
- Velocidad de paso de los gases.
- Características que tenga el sólido en ese preciso instante.
- Etc.

En el apartado 5.1. se enumeran todos los factores que pueden afectar a la cinética y la forma compleja en que éstos pueden actuar para, en conclusión, establecer un proceso global. En principio, se puede adoptar una expresión general para la



función de  $r_A$ :

$$r_A = f'(V_L) \cdot f''(C_A) \cdot f'''(S^*) \cdot f''''(T) \quad 91.$$

La función de temperatura se introduce en las ecuaciones de velocidad a través de la constante global de velocidad de reacción (ecuaciones 79, 81 y 83). En cuanto a la velocidad lineal, su actuación o influencia sobre la capa límite es muy difícil de establecer teóricamente y más en el caso de un lecho fluidizado en el que la interfase gaseosa está sometida a choques, cambios de dirección de la partícula con las consiguientes variaciones de velocidad relativa entre ésta y la velocidad del gas, etc. Por esta razón, se soslaya este problema operando en una región de velocidades del gas en la que variaciones de ésta no afectan al espesor de la interfase citada. De esta forma se pueden estudiar los efectos relativos de las restantes variables y la ecuación 91 adopta la forma más usual:

$$r_A = K \cdot \psi(C_A) \cdot \varphi(S^*) \quad 92.$$

En la que  $S^*$  es la superficie expuesta por la partícula del sólido al gas, que comprende la superficie interna y la externa de la partícula y que, genéricamente, es una función del diámetro inicial de la partícula y de su grado de conversión "y" dado por:

$$y = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad 93.$$

con lo que la ecuación 92 queda en la forma

$$r_A = K \cdot \Psi(C_A) \cdot \Psi(D_0, y) \quad 94.$$

La concentración del gas y su presión parcial se relacionan por la ecuación

$$P_A = C_A \cdot RT \quad 95.$$

y la concentración en un punto dado del reactor con la concentración de entrada por la ecuación:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X) \quad 96.$$

De esta forma la ecuación de velocidad es:

$$r_A = K \cdot \eta(x) \cdot \Psi(D_0, y) \quad 97.$$

con lo que la expresión general 90 puede transformarse en

$$\frac{W}{F} = \int_{x_0}^{x_s} \frac{dx}{K \cdot \eta(x) \cdot \Psi(D_0, y)} \quad 98.$$

Conviene hacer hincapié en que esta ecuación representa al fenómeno cuando en el reactor hay un peso de sólido reactivo (B) de W gramos, con una conversión dada "y", con un flujo de gas activo F en la alimentación con una conversión " $X_0$ ",

obteniéndose a la salida una conversión de gas " $X_s$ ". Los valores de " $X$ " son los que actúan en el proceso y que pueden ser iguales o distintos a lo largo del reactor (apartado 5.22.). Sin embargo, el valor de " $y$ " es constante para todo el aparato ya que es de lecho fluidizado con mezcla total del sólido.

En el reactor que actúa por cargas sucesivas de sólido (batch o discontinuo con respecto a éste) un instante después los valores de  $W$ , " $y$ " y " $X_s$ " serán distintos.

## 5.212. Tipos de reactores.

### a) EL REACTOR DIFERENCIAL.

Es aquél en el que la velocidad de reacción puede considerarse la misma en todos los puntos.

En él, la ecuación 90 se puede resolver de la siguiente forma:

$$\frac{W}{F} = \frac{1}{r_A} \int_{x_0}^{x_s} dx = \frac{x_s - x_0}{r_A} \quad 99.$$

Esto ocurre en tres circunstancias generales:

1. Cuando la reacción es de orden nulo. En efecto, al no depender de la concentración o presión parcial del gas aunque éstas varíen a lo largo del lecho, la velocidad lineal de reacción siempre es constante e independiente del valor de " $X$ ".
2. Reactor de mezcla total de la fase gaseosa.
3. Reacción muy lenta, por lo que la composición del gas

de fluidización, por ejemplo, apenas se altera al atravesar el reactor.

#### b) EL REACTOR INTEGRAL.

Se considera que un reactor es integral cuando la velocidad de reacción, en un momento dado, varía a lo largo de él, lo que ocurrirá cuando la concentración del fluido cambie notoriamente a su paso por el reactor.

#### 5.213. Significado de las representaciones $X_s$ frente a $W/F$ .

Supóngase en un instante dado al reactor de lecho fluidizado discontinuo, alimentado con un flujo  $F$  constante de gas reactivo  $A$ , constituido por infinitos pisos cada uno de ellos con una altura infinitamente pequeña ( $dH$ ) en cada uno de los cuales hay un peso de sólido no reaccionado  $dW$  (fig. 34). El gas al atravesar el lecho, cuando el flujo de aquél no es de mezcla total, lo atraviesa modificándose su conversión en cada uno de ellos desde  $X_0$  a  $X_{s_1}$ ,  $X_{s_2}$ ,  $X_{s_3}$  ...  $X_{s_{n-1}}$  y  $X_{s_n} = X_s$  respectivamente. Una representación ideal de estas conversiones frente a los pesos acumulados de sólido no reaccionado que ha atravesado el gas para tener esa conversión determinaría un diagrama  $X_s$  vs.  $W/F$  en la que  $X_s$  es la conversión del gas al atravesar el peso de sólido  $W$ .

Una forma de obtener estas representaciones es, (101):

1. Hacer una serie de experiencias con la misma concentración de entrada  $C_{A0}$  y alimentación  $F$ , pero variando el peso de sólido activo  $W$  para obtener diferentes valores de  $W/F$ .

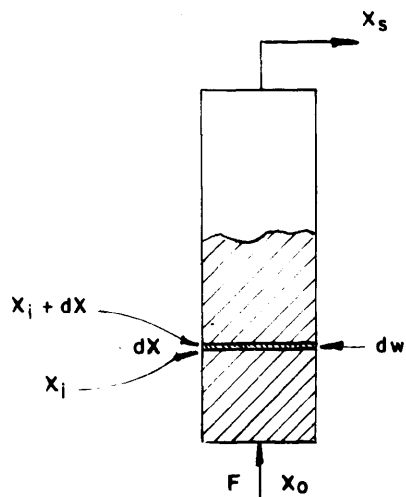


FIG. 33.- ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UN REACTOR SOLIDO-GAS DE LECHO FLUIDIZADO

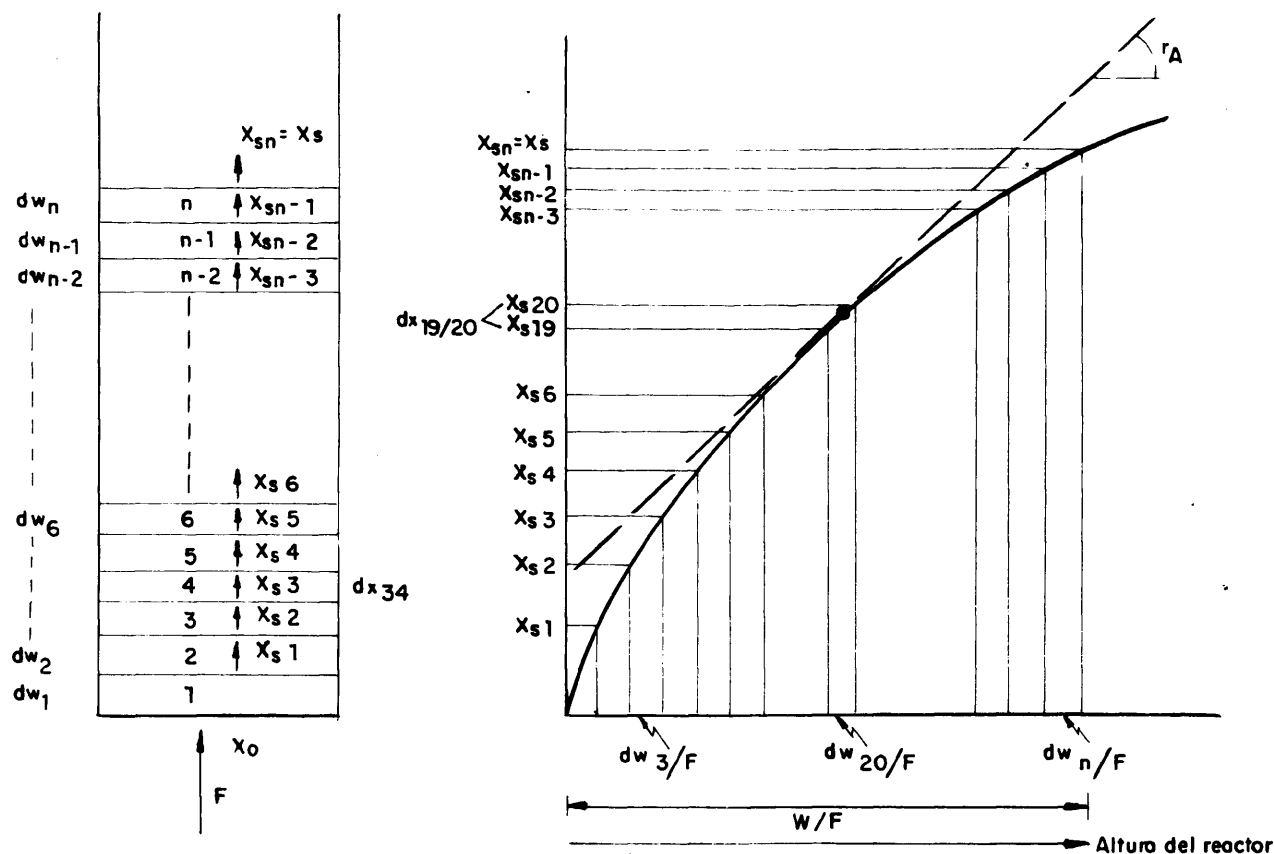


FIG. 34.- SIGNIFICADO DE LOS DIAGRAMAS  $X_s$  vs.  $W/F$  A LO LARGO DE UN REACTOR DE LECHO FLUIDIZADO.

2. Calcular para cada experiencia  $X_g$  y  $W$ . En todas ellas están fijadas  $F$ ,  $C_{A_0}$  y  $X_0 = 0$ .
3. Representar  $X_g$  frente a  $W/F$ .
4. Dibujar la curva que mejor ajuste los datos experimentales haciéndola pasar por el origen.

Cuando se considera a lo largo del tiempo un proceso como el dado por la ecuación 77, en cada instante ocurre el proceso esquematizado en la figura 34. El peso de sólido activo disminuye (fig. 35) y es como si progresivamente se fueran quitando varios estratos de peso,  $dW$ , de sólido por lo que la conversión irá disminuyendo. Así, pues, si en cada momento se conoce el peso de sólido activo y la conversión del gas a la salida se podrá trazar la curva  $X_g$  vs.  $W/F$  de una manera igual a la descrita anteriormente, sólo que dicha curva se obtendrá en una sola experiencia.

La única diferencia entre los dos procesos descritos es que en el primero la composición del sólido del lecho es igual en cada experiencia (o punto de la curva), mientras que en la segunda representación las características del sólido van variando y si la difusión a través del sólido influye en la cinética, habrá que tener en cuenta el grado de conversión del sólido en cada punto de la curva  $X$  vs.  $W/F$ . Si en la cinética dicho grado de conversión no influye, las dos representaciones son totalmente idénticas.

La pendiente en cualquier punto de la curva define a la velocidad de reacción en ese punto para las condiciones del gas existentes en ese espacio diferencial y para el grado de conversión del sólido en ese punto.

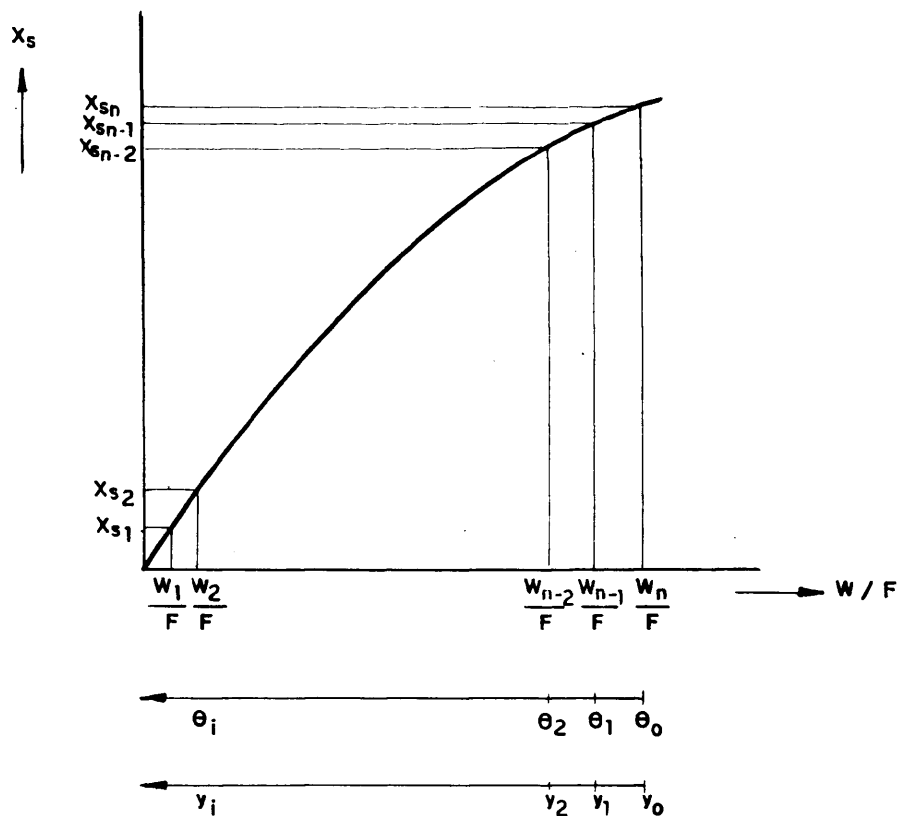
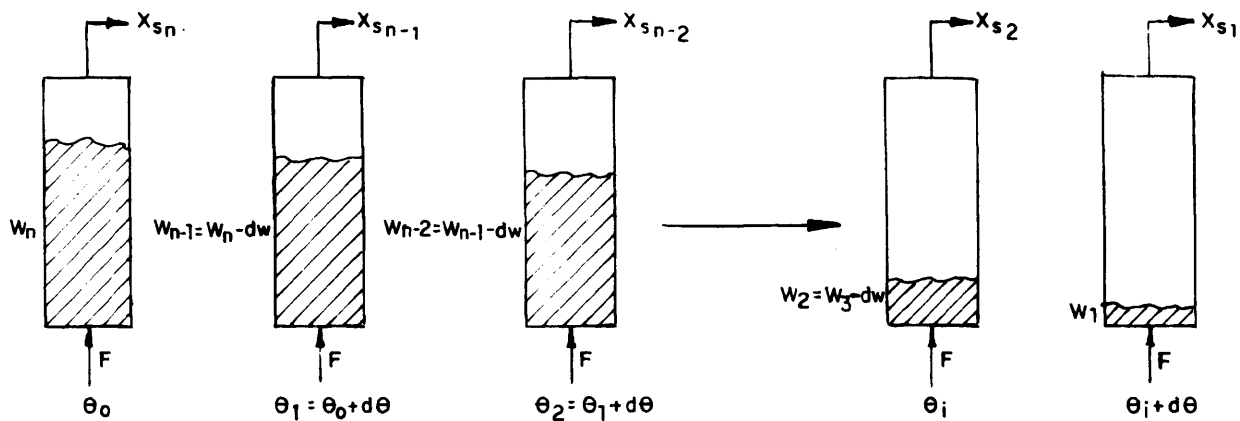


FIG. 35.- DIAGRAMAS  $X_s$  vs.  $W/F$  EN REACTORES DE LECHO FLUIDIZADO EN LOS QUE EL PESO DE SOLIDO ACTIVO DISMINUYE CON EL TIEMPO

También se puede hablar de la velocidad de reacción global, en todo el lecho, en un instante determinado; de acuerdo con su definición, ecuación 83, ésta es:

$$r_A = \frac{\text{Número de moles de gas convertidos en el reactor}}{\text{Hr. Peso de sólido activo presente}} = \frac{F \cdot x_s}{W} = \frac{x_s}{\left(\frac{W}{F}\right)} \quad 100.$$

Esta expresión es la pendiente, en cada instante a que se refiere el cálculo, de la recta que une con el origen el punto representativo de las conversiones de salida ( $X_s$ ) en la corriente gaseosa y el  $W/F$  correspondiente, en un diagrama  $X_s$  vs.  $W/F$ .

Para relacionar las velocidades de reacción así calculadas con la presión parcial o concentración del gas se debe tomar, según se deduce de lo anterior, una media de las existentes en todo el reactor, ya que dichas velocidades se refieren al lecho en conjunto.

Los valores a adoptar para la presión parcial media o concentración media, en flujo de pistón, dependen del orden de la reacción. Si ésta es de primer orden, la presión parcial media es la media aritmética entre las de entrada y salida, mientras que si es de un orden  $n$ , se ha de tomar (115):

$$\overline{P_A} = \sqrt[n]{\frac{1}{n+1} \frac{P_{AE}^{n+1} - P_{AS}^{n+1}}{P_{AE} - P_{AS}}} \quad 101.$$



#### 5.214. Análisis de datos.

Se basa en ensayar representaciones gráficas de los datos experimentales según las diferentes ecuaciones posibles. Existen dos métodos: A) Diferencial y B) Integral.

##### Método Diferencial.

En el método diferencial se correlacionan las velocidades experimentales con las concentraciones. Esto se puede hacer de varias formas: una de ellas consiste en representar adecuadamente los valores de la velocidad de reacción existentes en cada punto del reactor, tomados como las pendientes a la curva, frente a las concentraciones del gas y conversiones del sólido existentes en ese punto y en ese momento dado, respectivamente.

Otro método consiste en representar la velocidad de reacción global en todo el lecho, deducido como antes se ha expuesto (apartado 5.213.), frente a la concentración media del gas existente en ese momento y dada por la ecuación 101 y 95.

##### Método Integral.

Consiste en aplicar la expresión 90 ó 98 integrada para una supuesta ecuación de velocidad de reacción. La representación de la función  $X_s$  frente a  $W/F$ , por ejemplo, que determine una línea recta significa que los resultados experimentales encajan con el modelo propuesto.

En la Tabla 21 se proponen unas coordenadas de representación para los tipos más elementales de ecuaciones de velocidad de reacción.

TABLA 21 - ALGUNAS ECUACIONES DE VELOCIDAD DE REACCION Y COORDENADAS DE REPRESENTACION PARA EL METODO INTEGRAL.

Flujo : Pistón.

Ecuación de velocidad.	Orden.	Forma integrada.	Abscisas.	Ordenadas.
$r_A = K$	0	$\frac{W}{F} = \frac{X_s}{K}$	$\frac{W}{F}$	$X_s$
$r_A = K \cdot P_A = K_1 C_{A_0} (1-x)$	1	$\frac{W}{F} = \frac{1}{K_1 C_{A_0}} \ln \frac{1}{1-x_s}$	$C_{A_0} \cdot \frac{W}{F}$	$\ln \frac{1}{1-x_s}$
$r_A = K P_A^2 = K_1 C_{A_0}^2 (1-x)^2$	2	$\frac{W}{F} = \frac{1}{K_1 C_{A_0}^2} \frac{x_s}{1-x_s}$	$C_{A_0}^2 \frac{W}{F}$	$\frac{x_s}{1-x_s}$
$r_A = K P_A^3 = K_1 C_{A_0}^3 (1-x)^3$	3	$\frac{W}{F} = \frac{1}{2 K_1 C_{A_0}^3} \left[ \frac{1}{(1-x_s)^2} - 1 \right]$	$2 C_{A_0}^3 \frac{W}{F}$	$\frac{x_s}{1-x_s} \cdot (2-x_s)$

#### 5.215. Determinación del mecanismo controlante del proceso.

En los reactores discontinuos de lecho fluidizado puede determinarse cual es el paso controlante de la reacción, de aquellos descritos en el apartado 5.1. De hecho, la experimentación debe realizarse de forma que las oscilaciones o variaciones en alguna variable no perturben ni oculten el efecto de otras. Por esta

razón dicha experimentación debe realizarse en un orden programado.

### Difusión a través de la interfase gaseosa.

Primero se estudiará el efecto de la velocidad lineal de los gases que circulan por el reactor. Aumentos de esta variable tienden a disminuir el espesor de la interfase gaseosa (fig. 31) y, por lo tanto, interesa estudiar las otras variables en una zona de trabajo tal que oscilaciones en la velocidad lineal, originadas por alteraciones en dichas variables, no cambien la velocidad de reacción.

La experimentación cinética debe comenzar realizando, con la misma temperatura y presión parcial del gas, diversos ensayos a diferentes velocidades lineales, manteniendo en el momento inicial el mismo valor de  $W/F$ .

Una vez que la resistencia de la capa gaseosa desaparece o se hace bastante menor que la de los otros procesos, la ecuación 86 se convierte en:

$$-\frac{1}{W} \frac{dN}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{K E \left[ S_{in} / (S_{in} + S_{ex}) \right] + K \left[ S_{ex} / (S_{in} + S_{ex}) \right]}} C_A \quad 102.$$

### Difusión a través de los poros.

Si la difusión a través de los poros es importante, la concentración del gas reactivo disminuye dentro de ellos. Entonces, en la partícula, no actúa la concentración del gas del exterior, sino una intermedia entre la del gas en la superficie y al final del poro. Si la reacción es de primer orden, se ten-

drá:

$$r = K \bar{C}_A$$

103.

siendo  $\bar{C}_A$  menor que la concentración máxima en la superficie. Para solucionar el problema hay que introducir el factor de eficacia de la difusión en los poros,  $\xi$ , utilizado por Lévenspiel (101) e introducido para reacciones sólido-gas no catalíticas por Wen (95), que se define por:

$$\xi = \frac{\text{velocidad de reacción media dentro del poro}}{\text{velocidad de reacción máxima si la difusión está ausente}} = \frac{\bar{C}_A^n}{C_A^n} \quad 104.$$

con lo que la ecuación 103 se convierte en:

$$r = K \cdot \xi \cdot C_A \quad 105.$$

Si  $\xi \simeq 1$  se está en una zona de operación en que no controla la difusión a través de los poros.

La ecuación 102 se puede poner en la forma

$$r_A = - \frac{1}{W} \frac{dN}{dt} = K C_A \left( \frac{\xi S_{in} + S_{ex}}{S_{in} + S_{ex}} \right) \quad 106.$$

donde se vé más claramente la forma en que actúa la difusión en los poros y la solución de la función  $\varphi$  de la ecuación 92.

En realidad, la superficie externa es mucho menor que la superficie interna y, si  $\xi \simeq 1$ , la reacción ocurre prácticamente en el interior de la partícula. Así, con  $UF_4$  de 0,85

$\text{m}^2/\text{gr}$  y densidad  $7,0 \text{ gr}/\text{cm}^3$ , las partículas de 100 micras, supuestas esféricas, tienen una superficie externa de  $0,0085 \text{ m}^2/\text{gr}$ , con lo que la superficie externa es la centésima parte de la total.

Para conocer si la difusión a través del sólido controla el proceso se realizan dos ensayos en las mismas condiciones de temperatura, concentraciones de entrada del gas, velocidad lineal del gas (en una zona en que no influye), misma relación  $W_0/F$ , etc. ... pero con tamaños de partículas diferentes.

Entonces, si este paso es el controlante (fig. 36), se tendrá:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{K \epsilon_1 C_A^n}{K \epsilon_2 C_A^n} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \approx \frac{R_2}{R_1} \quad 107.$$

Como, durante la reacción, el tamaño de partícula se modifica, el factor  $\epsilon$  irá cambiando y será función del diámetro inicial de la partícula y del grado de conversión, por lo que la ecuación 105 se puede tomar como

$$r_A = K C_A^n \tau(z, D_0) \quad 108.$$

siendo

$$Z = \frac{W}{W_0} \quad 109.$$

Para resolver la ecuación 107 ó 108 habrá que conocer el tamaño de la partícula en función del grado de conversión

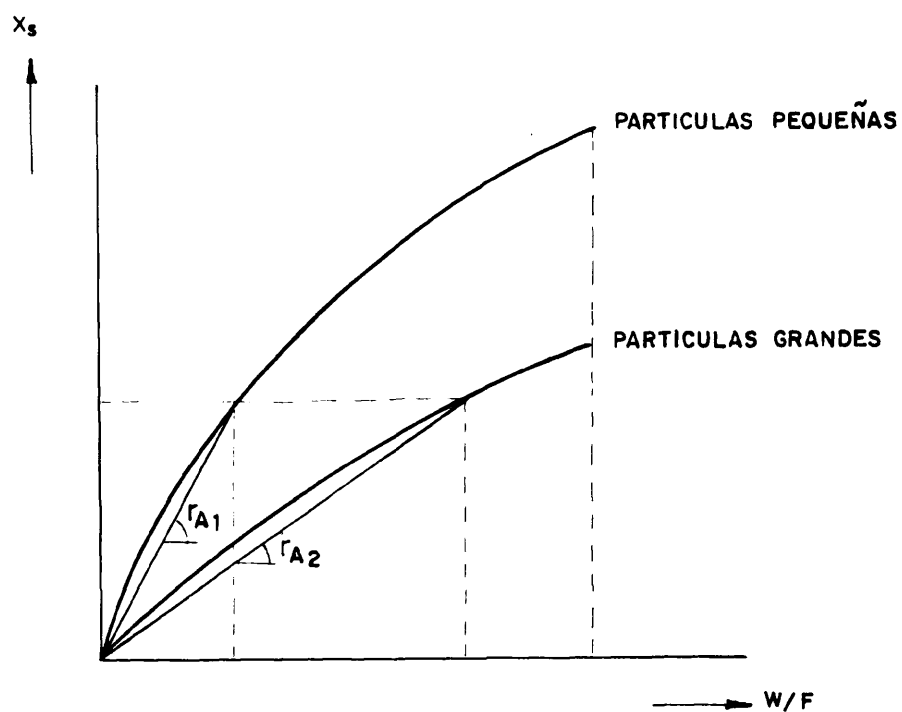


FIG. 36.- DIAGRAMA PARA REACCIONES EN LAS QUE INFLUYE LA DIFUSION  
A TRAVES DE LOS POROS ( $\frac{W}{F}$  inicial el mismo en ambos casos)

del sólido, lo cual debe de ser determinado experimentalmente mediante análisis de sólidos, parcialmente convertidos, en las mismas condiciones de trabajo en que después se llevará a cabo su estudio cinético.

En caso de que controle la difusión a través de los poros, en el método integral, para obtener la linealidad, habrá que introducir el factor  $\xi$  o una función del grado de conversión de la partícula.

$$\frac{W}{F} = \int_0^{x_s} \frac{dx}{K \xi C_A} = \int_0^{x_s} \frac{dx}{K C_A \zeta(Z, D_0)} \quad 110.$$

y en este caso no se obtendría ninguna linealidad al representar las funciones de la Tabla 21.

#### Reacción química.

Una vez que se ha establecido la zona de trabajo en las velocidades lineales, para la cual éstas no tienen efecto, y se ha comprobado que en el proceso no ejerce influencia el tamaño de la partícula, o lo que es lo mismo, que la difusión a través del sólido no controla la velocidad de reacción, se puede asegurar que la transformación está controlada por la reacción química. De ser así los datos experimentales pueden ser estudiados directamente según el método diferencial o el integral, deduciéndose de esta forma la correspondiente ecuación para la velocidad de reacción, y en tal caso, las constantes correspondientes seguirán la ley Arrhenius.

## 5.22. EFECTO DEL TIPO DE FLUJO DE GAS.

La caracterización de dicho flujo es fundamental para la resolución del segundo término de la ecuación 90, ya que la velocidad de reacción depende de las concentraciones del gas y éstas serán muy distintas según sea el flujo de mezcla total o de pistón.

Hasta aquí se ha venido considerando que el gas atraviesa el lecho fluidizado en flujo de pistón, lo cual no es del todo cierto ya que el flujo en este reactor tiene algo de mezcla y cierta cantidad de burbujeo. Para resolver el problema, varios autores han presentado el modelo de dos compartimentos (apartado 1.42.) pero la resolución matemática (102) de este modelo proporciona unas ecuaciones muy difícilmente aplicables por su complejidad.

La resolución práctica del tipo de flujo implica el conocimiento previo de la cinética de la reacción. Por todo ésto, Levenspiel (100, 101) aconseja que en este reactor se seleccione el modelo de flujo más fácil de probar, ya que el modelo más simple suele ser bastante satisfactorio para correlacionar los datos.

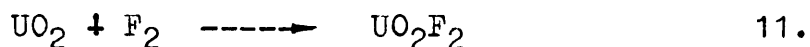
Además, en la práctica, se pueden hacer simplificaciones válidas o trabajar en condiciones tales que se aproximen lo suficiente al flujo de pistón. Así, según Topchieva (103), para relaciones altura/diámetro altas, el modelo es pistón (ecuación 37) y así, en el presente caso, el inerte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) va a desarrollar otro gran papel, el aumentar la relación L/D.



### 5.3. ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS DIFERENTES VARIABLES.

Se efectuaron 41 experimentos en los que se estudiaron los siguientes efectos: velocidad lineal, porcentaje de  $UF_4$  en la mezcla cargada, tamaño de partícula, variación del tamaño de partícula con la reacción, concentración del flúor y temperatura.

El  $UF_4$  utilizado en todas las experiencias estaba previamente homogeneizado, tenía una superficie específica de 0,86  $m^2/gr$  y contenía  $UO_2$  (1,2 %) y  $UO_2F_2$  (5 %). Ambos compuestos hay que tenerlos en cuenta en los cálculos cinéticos, pues reaccionan con el  $F_2$  de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



La primera de estas reacciones es apreciable a temperaturas superiores a 400°C y la segunda necesita temperaturas superiores a 500°C. Por esto, a temperaturas de 450-550°C, en los análisis de las muestras se aprecia la disminución del  $UO_2$  y como esto consume flúor, esta cantidad (aunque despreciable, pues supone 6-10 gr de  $UO_2$ , frente a 400-600 de  $UF_4$ ) se ha tenido en cuenta en los cálculos cinéticos. La reacción 12 hay que considerarla a temperaturas de 500-550 °C. Por debajo de este nivel de temperatura los análisis de las muestras, y de acuerdo con la bibliografía, no denotan consumo del  $F_2UO_2$  y éste se comporta como el inerte,  $Al_2O_3$ , del lecho.

En la Tabla 22 se resumen los datos y circunstancias más características de los ensayos realizados.

Referencia del ensayo	CARACTERISTICAS DEL SOLIDO CARGADO				GAS REACTIVO		CONDICIONES DE TRABAJO			Variable cuyo efecto se estudia.	Observaciones.
	Interv. tamaños (micras)		Cantidad de $Al_2O_3$ (%)	Peso de $UF_4(W_0)$ (gramos)	Caudal $F_2$ (Mol/Hr)	Concentración (% volumen)	Temperatura (°C)	Velocidad lineal ( $V_L$ ) cm/seg.	$W_0/F$ ( $\frac{gr \times Hr}{mol F_2}$ )		
	Inerte ( $Al_2O_3$ )	$UF_4$									
FF.1	200/160	185/61	50	488	3,73	12,9	450	16,0	131		
FF.2	200/160	185/61	50	516	3,73	12,9	450	16,0	138		
FF.3	200/160	185/61	50	413	3,73	12,9	450	16,0	111		
FF.4	200/160	185/61	50	610	3,73	12,9	450	16,0	163		(6)
FF.5	200/160	104/80	50	526	4,66	17,2	450	15,0	94	$V_L$	(6)
FF.6	200/160	104/80	50	438	5,60	17,2	450	18,0	94	$V_L$	(6)
FF.7	200/160	104/80	50	351	3,73	17,2	450	12,0	94	$V_L$	
FF.8	200/160	104/80	50	526	5,60	17,2	450	18,0	94	$V_L$	(6)
FF.9	200/160	104/80	50	526	5,60	17,2	450	18,0	94	$V_L, D_p (F_2)$	
FF.10	200/160	104/80	50	613	6,53	17,2	450	21,0	94	$V_L, D_p (F_2)$	
FF.11	250/200	185/104	50	438	4,66	17,2	450	15,0	94	$V_L, D_p$	
FF.12	250/200	185/104	50	526	5,60	17,2	450	18,0	94	$V_L, D_p, (F_2)$	
FF.13	250/200	185/104	50	613	6,53	17,2	450	21,0	94	$V_L, D_p, (F_2), T$	
FF.14	200/160	104/80	50	438	4,66	17,2	450	15,0	94	$V_L, D_p$	
FF.15	200/160	185/61	50	468	1,86	6,1	500	18,0	252		
FF.16	300/250	250/185	50	613	6,53	17,2	450	21,0	94	$D_p$	
FF.17	250/200	185/104	50	438	4,66	17,2	500	16,0	94	$T^D$	
FF.18	250/200	185/104	50	438	4,66	17,2	550	17,1	94	$T$	
FF.19	250/200	185/104	50	526	5,60	17,2	400	16,7	94	$T$	(1)
FF.20	200/160	104/80	50	350	3,73	17,2	450	12,0	94	$V_L$	
FF.21	250/200	185/104	50	526	5,60	17,2	400	16,7	94	$T$	
FF.22	250/200	185/104	50	613	6,53	17,2	360	18,4	94	$T$	
FF.23	200/160	104/80	70	438	4,66	17,2	450	15,0	94	% $Al_2O_3$	(2)
FF.24	200/160	104/80	30	438	4,66	17,2	450	15,0	94	% $Al_2O_3$	
FF.25	200/160	104/80	50	526	5,60	17,2	450	18,0	94	$V_L$	(4)
FF.26	250/200	185/104	50	613	6,53	17,2	450	21,0	94	$V_L, (F_2), T$	(7)
FF.27	200/160	104/80	50	526	5,60	17,2	450	18,0	94	$V_L$	(5)
FF.28	250/200	185/104	50	613	6,53	17,2	450	21,0	94	$V_L, (F_2), T$	
FF.29	200/160	104/80	50	526	5,60	17,2	450	18,0	94	$V_L$	
FF.30	300/250	250/185	50	526	5,60	14,7	450	21,0	94	$D_p$	
FF.31	250/200	185/104	50	468	7,46	22,9	450	18,0	62	$F_2$	
FF.32	200/160	104/80	50	468	3,73	11,4	450	18,0	125	$F_2, T$	(6)
FF.33	200/160	104/80	50	468	3,73	11,4	450	18,0	125	$F_2, T$	(6)
FF.34	200/160	104/80	50	468	3,73	11,4	450	18,0	125	$F_2, T$	(6)
FF.35	200/160	104/80	50	468	3,73	11,4	450	18,0	125	$F_2, T$	
FF.36	300/250	250/185	50	526	5,60	14,7	450	21,0	94	$D_p$	
FF.37	200/160	104/80	70	438	4,66	17,2	450	15,0	94	% $Al_2O_3$	(3)
FF.38	200/160	104/80	70	438	4,66	17,2	450	15,0	94	% $Al_2O_3$	
FF.39	250/200	185/104	50	374	2,80	8,6	450	18,0	134	$(F_2), T$	
FF.40	200/160	104/80	50	421	7,46	27,5	450	15,0	56	$(F_2)$	(3)
FF.41	200/160	104/80	50	421	7,46	27,5	450	15,0	56	$(F_2)$	(3)

(1) Defectuoso control de la temperatura por introducirse el  $F_2$  cerca de la placa; el lecho llega a descender hasta  $350^{\circ}C$ . Retroceso de la sosa de la columna de absorción, llenándose la trampa intermedia de recogida.

(2) Descenso de la temperatura por análogas causas que en (1).

(3) Avería en el sistema de vacío.

(4) Fuga en la línea de alimentación de  $F_2$ .

(5) Avería en un contactor del horno exterior. Elevación excesiva de la temperatura.

(6) Atasco de los eyectores.

(7) Mal funcionamiento de la celda de flúor.

### 5.31. ENSAYOS PREVIOS.

En todos estos ensayos previos se mantuvieron constantes las siguientes variables:

Temperatura ..... 450°C.  
Contenido volumétrico de F<sub>2</sub> en  
el gas fluidizante ..... 12,9 %  
Velocidad lineal de fluidización. 16,0 cm/seg.  
Porcentaje de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la carga  
inicial ..... 50 % en peso.  
Intervalo de tamaños del UF<sub>4</sub> .... 185/61 micras.  
Caudal de flúor (F) ..... 3,73 moles/hr.

Las restantes variables se modificaron como se indican en la Tabla 23.

TABLA 23 - CONDICIONES MODIFICADAS EN LOS ENSAYOS PREVIOS DE FLUORACION.

Ensayo	Peso inicial de UF <sub>4</sub> (W <sub>0</sub> ) (gramos)	Relación inicial W <sub>0</sub> /F $\left( \frac{\text{gr UF}_4 \times \text{hr}}{\text{mol F}_2} \right)$
FF.1	488	131
FF.2	516	138
FF.3	413	111
FF.4	610	163

En la figura 37 se muestra gráficamente la evolución del contenido de UF<sub>4</sub> en el lecho en función del tiempo.

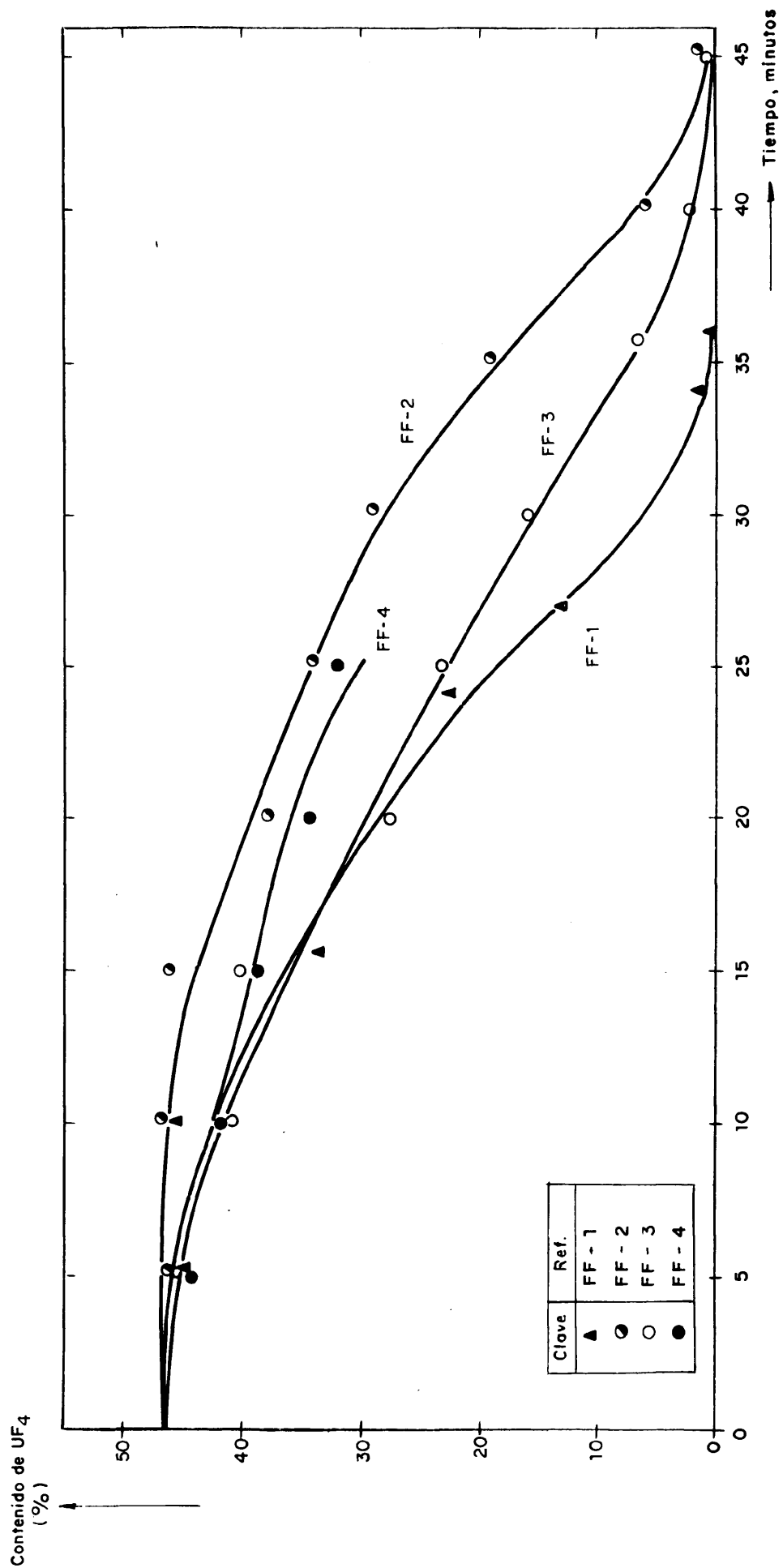


FIG. 37.- ENSAYOS PREVIOS DE FLUORACION. CONTENIDO DE UF<sub>4</sub> EN EL LECHO EN FUNCION DEL TIEMPO

### 5.32. VELOCIDAD LINEAL.

Los experimentos se realizaron con dos mezclas de tamaños diferentes de  $UF_4$  y corindón para así conocer también la influencia del tamaño de partícula (apartado 5.34.).

En la Tabla 24 se indica la distribución granulométrica y las velocidades mínimas de completa fluidización. No se han ensayado tamaños de  $UF_4$  superiores a 185 micras, debido a que determinarían velocidades lineales de fluidización altas y, por tanto, consumos de flúor superiores a los que podía suministrar la celda de producción (350-400 amperios). Igualmente, no se han considerado tamaños inferiores a 80 micras por tener el producto inicial dimensiones superiores a la citada. Además, en el caso de trabajar con tamaños iniciales inferiores a 80 micras se producirían, una vez mediada la conversión del sólido, demasiada cantidad de "finos" que podrían ser arrastrados fuera del lecho, falseándose los resultados. Lo mismo ocurriría si se utilizasen velocidades de fluidización elevadas.

TABLA 24 - CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO ESTUDIADO EN LAS CINETICAS DE FLUORACION.

Tipo de mezcla		A	B
Intervalo de tamaños (micras).	$UF_4$	-185 +104	-104 +80
	$Al_2O_3$	-250 +200	-200 +160
Velocidad mínima de completa fluidización, cm/seg.		15,0	12,1

La medida del caudal de flúor con un orificio medidor no fué satisfactoria, por lo que se obtiene a partir del rendimiento Faraday de la celda. En la Tabla 25 se muestra la equi-

valencia entre amperaje y producción de flúor.

TABLA 25 - AMPERAJES Y PRODUCCIONES DE FLUOR.

Intensidad, amp.		150	200	250	300	350	400
Cau- dal.	cm <sup>3</sup> /seg (20°C, 705 mm Hg)	20,1	26,8	33,6	40,3	47,0	53,7
F <sub>2</sub>	Moles/Hr (F)	2,798	3,730	4,663	5,596	6,528	7,461

En todos los ensayos se mantuvo constante la relación inicial: peso de UF<sub>4</sub>/caudal de flúor. Las condiciones fijas para todas las experiencias, fueron:

Relación W/F ..... 94 gr UF<sub>4</sub> x hr/moles F<sub>2</sub> alimentado.

Contenido en F<sub>2</sub> en el  
gas alimentado. .... 17,2 %, en volumen.

Contenido inicial de  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el lecho ..... 50 %, en peso.

Temperatura ..... 450 °C.

En la Tabla 26 se resumen las variables que se modificaron en estas experiencias.

En todos los ensayos se observó que la pérdida de carga del lecho disminuía a lo largo de la reacción hasta alcanzar un valor constante, correspondiente al determinado por el producto inerte (fig. 38).

En la figura 39 se representan gráficamente los resultados de los análisis de las muestras extraídas del lecho cada cuatro minutos. Puede apreciarse que los tiempos necesarios para conseguir una conversión total varían entre 20 y 26 minutos; teniendo en cuenta el peso de producto cargado y la producción

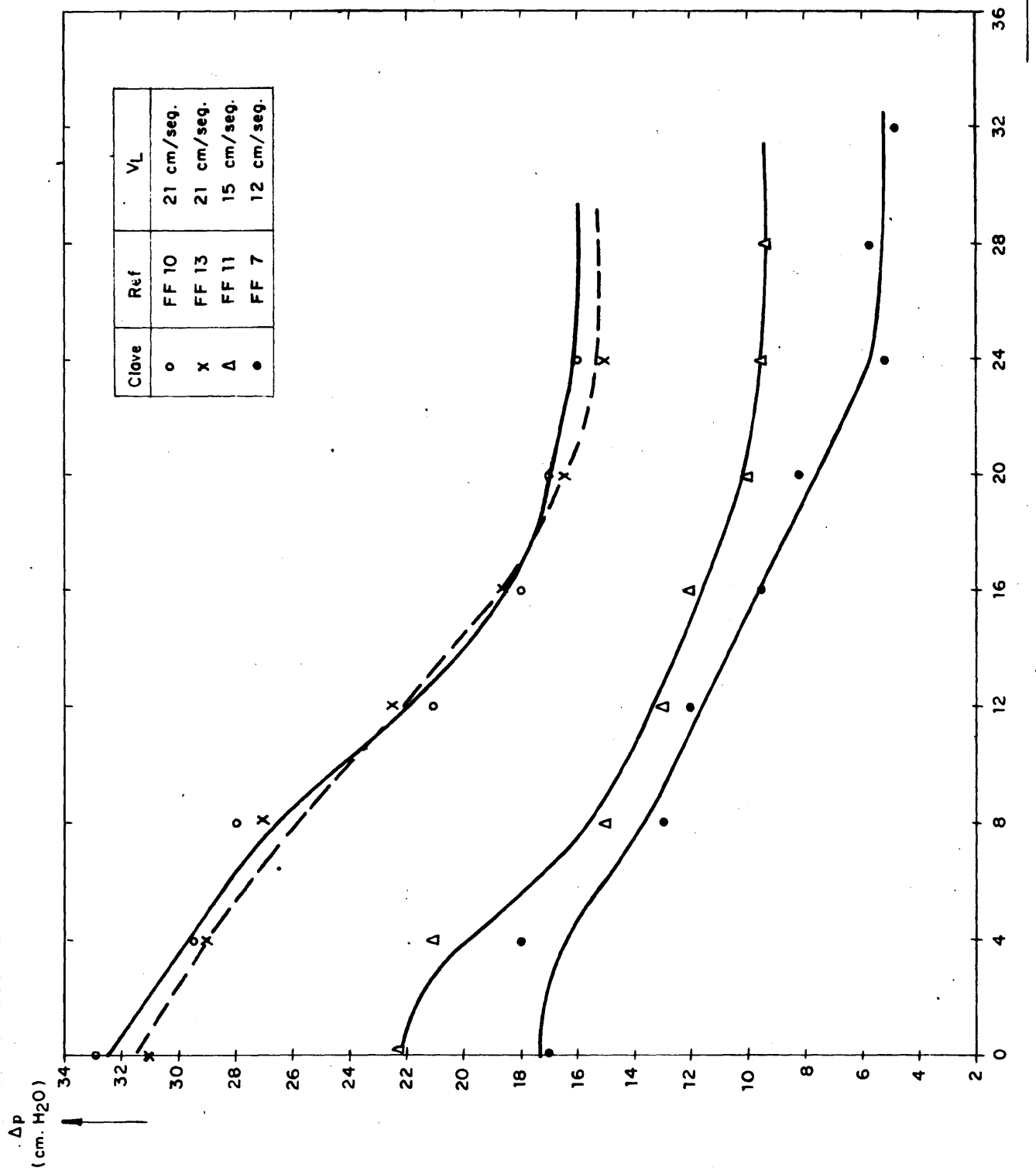


FIG. 38.-VARIACION DE LA PERDIDA DE CARGA EN EL LECHO FLUIDIZADO EN ALGUNOS ENSAYOS DE FLUORACIO

TABLA 26 - CONDICIONES VARIABLES EN LOS ENSAYOS DE LA INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD LINEAL DE FLUIDIZACION.

Referencia de los ensayos y tipos de sólidos tratados. (Tabla 24)	A	-	FF.11	FF.12	FF.13 FF.28
	B	FF.7 FF.20	FF.14	FF.9 FF.29	FF.10
Velocidad lineal de fluidización, cm/seg.		12,0	15,0	18,0	21,0
Peso de UF <sub>4</sub> cargado (W), gr.		350	438	526	613
Caudal de N <sub>2</sub> diluyente (a 20°C y 705 mm Hg), cm <sup>3</sup> /seg.		129,6	162,0	194,3	226,7
Caudal de F <sub>2</sub> (a 20°C y 705 mm Hg), cm <sup>3</sup> /seg.		26,8	33,6	40,3	47,0
Caudal total (a 450°C y 705 mm Hg), litros fluido/hr. (Q).		1.389,3	1.737,5	2.084,4	2.431,9

de flúor de la celda (Tabla 25), el tiempo necesario para conseguir la conversión total es de 17 min. 50 seg.

A partir de los datos del análisis de las muestras (fig. 39) mediante un balance de materia y con la base de que la cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el lecho es constante a lo largo del tiempo (salvo las cantidades extraídas en las muestras y tenidas en cuenta en los cálculos) se obtiene la masa de UF<sub>4</sub> y de UO<sub>2</sub> (despreciable esta última) presente en el lecho en el momento de cada toma de muestra.

En la Tabla 27 se indican los principales pasos para este cálculo (ensayo FF.28); en la figura 40 se muestra la variación de la masa reaccionante con el tiempo. Los tramos verticales representan la masa de UF<sub>4</sub> sacada en la muestra. Conociendo la masa de UF<sub>4</sub> en cada momento de la reacción (Tablas 27



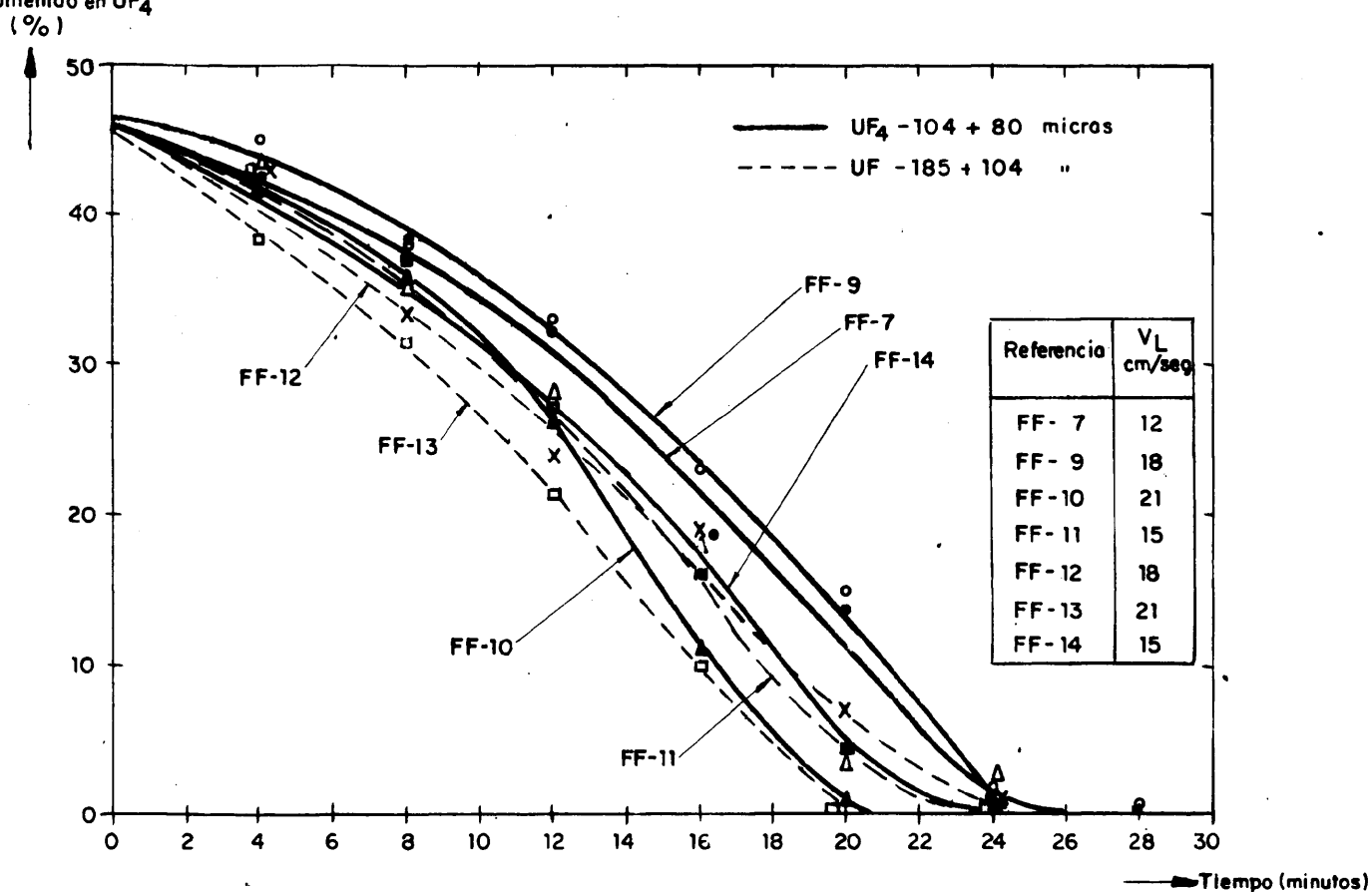


FIG.39.- $UF_4$  EN LAS MUESTRAS EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LAS EXPERIENCIAS A DIVERSAS VELOCIDADES LINEALES.

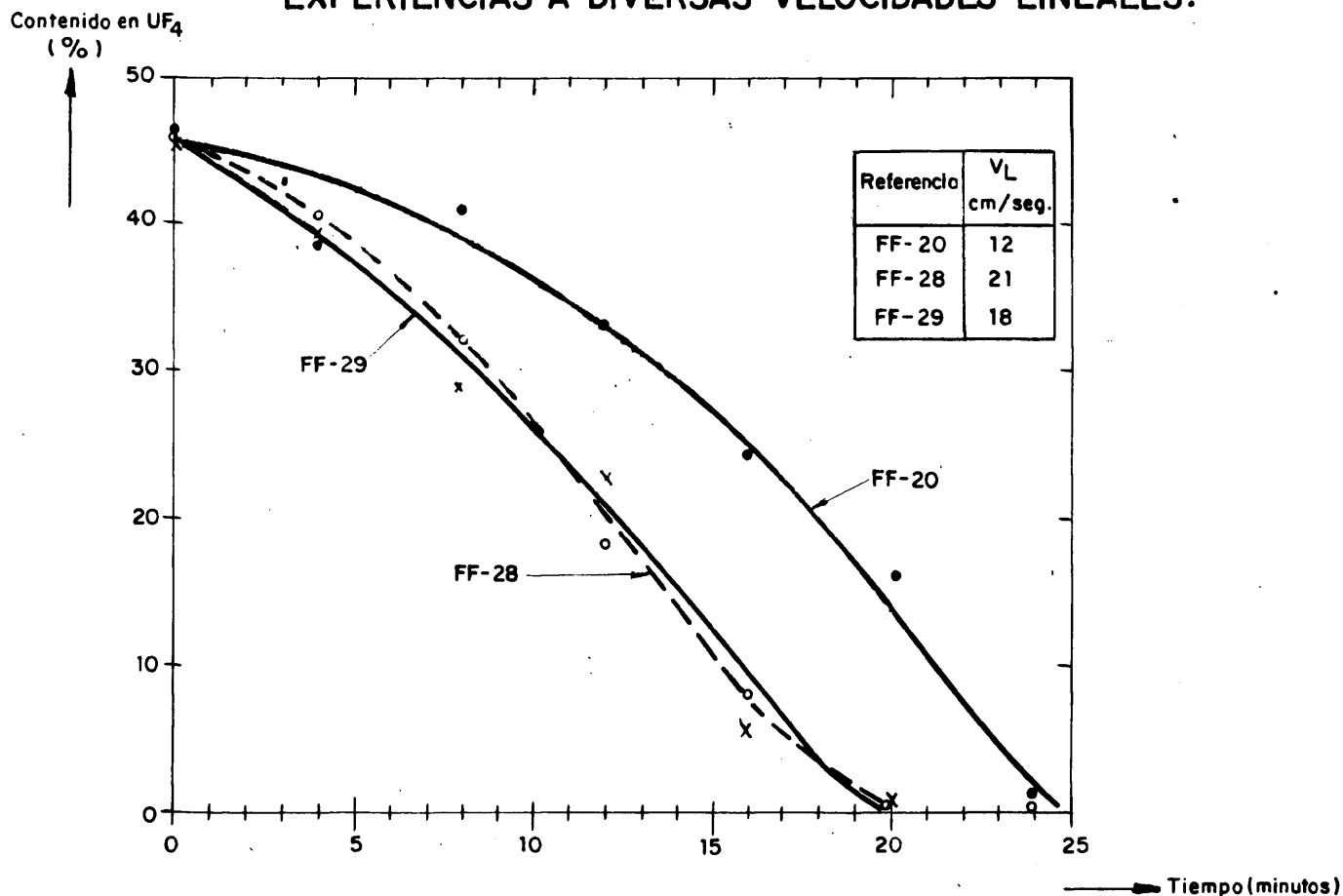


FIG.39bis.- $UF_4$  EN LAS MUESTRAS EN FUNCION DEL TIEMPO PARA LAS EXPERIENCIAS A DIVERSAS VELOCIDADES LINEALES.

TABLA 27 - ENSAYOS FF.13 y FF.28 - PASOS NECESARIOS PARA LOS CALCULOS CINETICOS.

En- sa- yo	Tiem- po mi- nu- tos.	M U E S T R A							Pesos en el lecho, gr.			Frac- ción UF <sub>4</sub> reac- cio- do. %	Pesos desa- parecidos en el in- terv. por reacción.		Flúor reaccionado debido al UF <sub>4</sub> y UO <sub>2</sub> en ese intervalo (moles)			Peso medio de só- lido acti- vo. (gr) (W)	W ---	X <sub>s</sub>	Conc.de F <sub>2</sub> a la salida			
		COMPOSICION, %					PESOS, gr		UF <sub>4</sub> (W)	UO <sub>2</sub>			UF <sub>4</sub> (4)	UO <sub>2</sub> (5)	UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub>	Totales				mole F <sub>2</sub> / l.flui- do.10 <sup>2</sup>	% vo- lu- men.		
		Peso gr	UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UF <sub>4</sub>															Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)															(8)	
A	F	B	C	D	E	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	Z		
FF.28	0	12,6	46,5	2,9	0,90	49,7	6,3	5,9	648,7	610,1	604,2	8,5	0,0											
	4	10,0	40,3	3,7	0,68	55,3	5,4	4,0	643,3	469,1	465,1	6,5	23,5	135,2	2,0	0,430	0,007	0,438	544,1	83,3	1,00	0,00	0,00	
	8'7"	9,1	32,3	4,5	0,47	62,7	5,5	2,8	637,8	329,4	326,5	4,7	46,5	135,7	1,8	0,432	0,007	0,439	402,8	61,7	1,01	0,00	0,00	
	12	7,1	21,0	5,2	0,37	73,4	5,0	1,4	632,8	181,5	180,1	3,3	70,5	145,0	1,4	0,461	0,005	0,467	258,0	39,5	1,07	0,00	0,00	
	16	9,1	9,5	6,0	0,28	84,2	7,4	0,8	625,4	71,3	70,4	2,1	88,4	108,8	1,3	0,346	0,005	0,351	128,4	19,7	0,81	0,51	3,26	
	20	9,1	9,5	6,0	0,28	84,2	7,4	0,8	625,4	71,3	70,4	2,1	88,4	108,8	1,3	0,346	0,005	0,351	128,4	19,7	0,81	0,51	3,26	
	20	8,7	0,3	6,6	0,18	92,9	8,1	0,1	617,3	2,1	2,0	1,1	99,7	68,4	1,0	0,218	0,004	0,221	37,8	5,8	0,51	1,31	8,42	
FF.13	0	9	45,6	3,2	1,2		4,5	4,1	650,5	597,3	593,2	15,2	0											
	4	8	39,2	3,6	0,9		4,4	3,1	646,1	453,9	450,8	10,2	25,9	139,3	5,0	0,443	0,018	0,461	523,5	80,2	1,00	0,00	0,00	
	8	11	32,5	4,1	0,76		6,8	3,5	639,3	334,8	331,3	7,6	45,4	116,0	2,6	0,369	0,010	0,379	392,8	60,2	1,00	0,00	0,00	
	12	13,5	21,7	4,6	0,52		9,7	2,9	629,6	189,8	186,9	4,4	69,0	141,5	3,2	0,451	0,012	0,462	260,6	39,9	1,00	0,00	0,00	
	16	11	10,3	5,0	0,29		9,1	1,1	620,5	77,1	76,0	2,1	87,4	109,8	2,3	0,350	0,009	0,358	132,0	20,2	0,84	0,43	2,74	
	20	9	0,47	5,4	0,12		8,0	0,04	612,5	3,1	3,1	0,8	99,5	72,9	1,3	0,232	0,005	0,237	39,6	6,06	0,54	1,22	7,81	
	24	9	0,14	5,9	0,06		8,1	0,01	604,4	0,9	0,9	0,4	99,9	2,2	0,4	0,007	0,001	0,008	2,0	0,31	0,019	2,63	16,84	

(1) A partir de la línea de ajuste medio.

(2) Deducido por balance.

(3) Después de extraer la muestra correspondiente.

(4) Por diferencia de valores consecutivos de la columna K, menos el peso de UF<sub>4</sub> de la muestra final del intervalo.

(5) Por representar cantidades muy pequeñas, no se ha tenido en cuenta el peso extraído en la muestra.

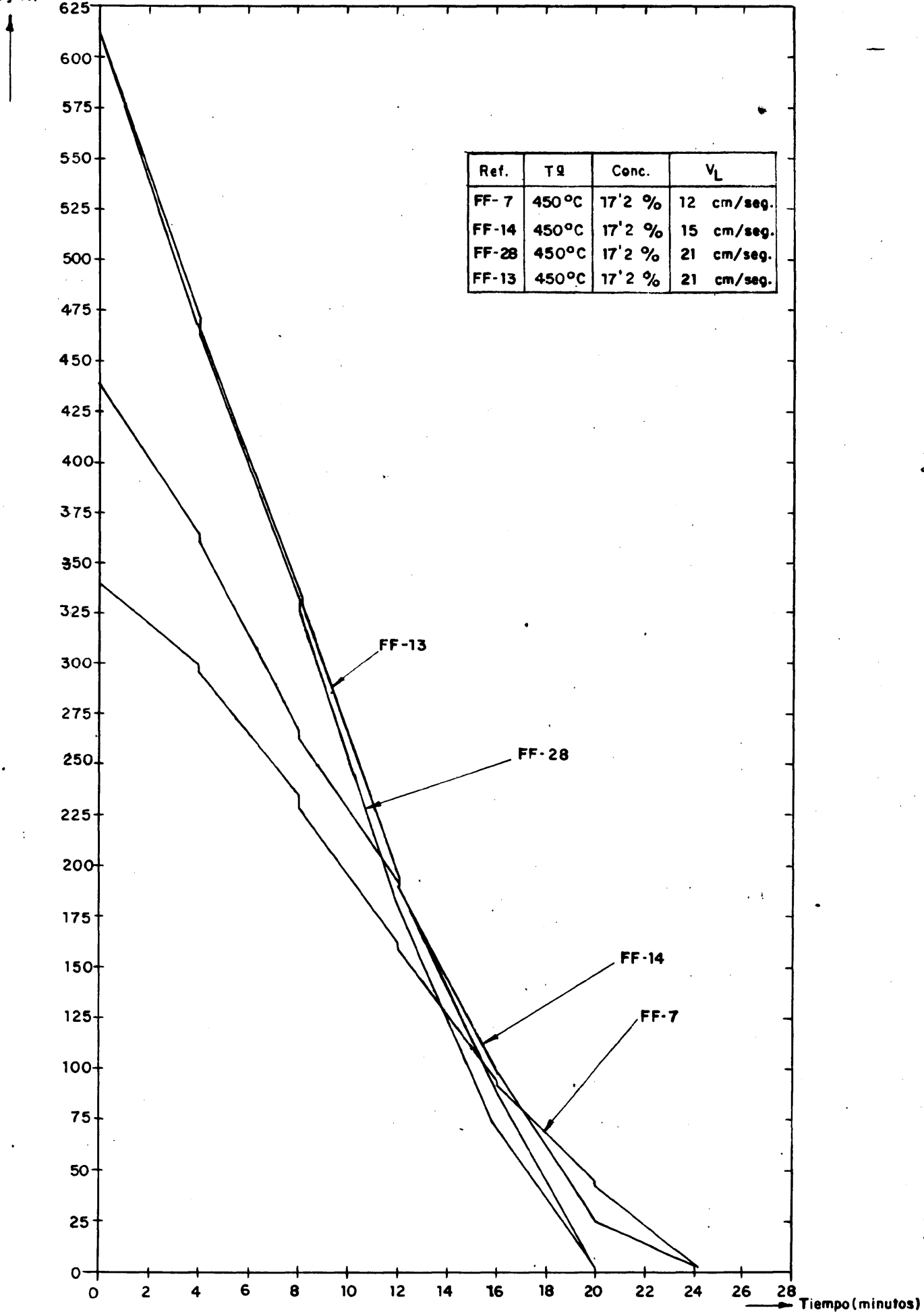


FIG.40.- VARIACION DE LA MASA REACCIONANTE vs. TIEMPO DE REACCION.

y 28), la conversión (y) del  $\text{UF}_4$  viene dada por:

$$y = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad 93.$$

En la figura 41 se han representado dichas conversiones frente al tiempo. En dicha figura vienen dados los valores medios de los ensayos FF.7 y FF.20, ambos realizados a 12 cm/seg. y en idénticas condiciones. Asimismo para el resto de las experiencias se ha anotado únicamente, en caso de tenerse dos resultados del análisis de una muestra, el correspondiente valor medio.

Si como referencia se adopta el tiempo necesario para conseguir una conversión del sólido dada y dicho tiempo se representa en función de la velocidad lineal, se obtiene la figura 42; en ella se observa que por debajo de 18 cm/seg, la variable considerada ejerce influencia en la cinética de fluoración del  $\text{UF}_4$ .

A la misma conclusión se llega representando las conversiones del flúor a la salida del reactor en función de la relación  $W/F$  (fig. 43).

En la figura 44 se muestra la variación de la temperatura en estos ensayos.

Conviene señalar aquí que tanto las curvas  $X_s$  vs.  $W/F$  de la figura 43 como las que aparecerán a continuación están trazadas de una manera continua, pero en principio se obtienen en forma de escalones o intervalos ya que entre dos tomas de muestra se conoce (fig. 40 o Tabla 27): la masa media de  $\text{UF}_4$

TABLA 28 - ENSAYOS FF.20 y FF.29 - VARIACION DEL GRADO DE CONVERSION DEL TETRAFLUORURO  
FRENTE AL TIEMPO.

En- sa- yo.	Tiem po. min.	MUESTRA						PESOS EN EL LECHO, gr		% de UF <sub>4</sub>	
		Composición, %				Pesos, gr.		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UF <sub>4</sub> (W)	Que- que- da.	Reaccio- nado. (y)
		UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Peso total	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
FF.20	0	44,7	2,5	1,4	51,4	12,0	6	374	350	100	0
	4	38,6	-	0,6	55,8	17,0	9	368	248	71	29
	8	41,2	9,0	0,1	49,7	12,0	6	359	298	85	15
	12	33,2	-	0,1	57,7	9,0	5	353	203	58	42
	16	24,2	9,0	0,1	66,7	9,0	6	348	126	36	64
	20	17,0	10,0	0,1	72,9	9,0	7	342	80	22,8	77,2
FF.29	24	1,3	-	-	88,6	8,0	7	335	4,9	1,4	98,6
	0	45,1	2,4	1,2	51,3	9,8	5	562	526	100	0
	4	36,4	5,0	1,0	57,6	12,8	7	557	362	67	33
	4	38,7	5,0	1,0	55,3				390	74	26
	8	27,7	8,2	0,4	63,7	8,5	5	550	239	45,3	54,7
	8	28,5	8,5	0,4	62,6				250	48,5	51,5
FF.29	12	19,7	8,0	0,3	72,0	10,6	7	545	149	28,3	71,7
	12	22,7	8,0	0,3	69,0				179	34,0	66,0
	16	5,2	8,2	0,1	86,5	10,9	9	538	32,4	6,1	93,9
	20	0,2	7,0	0,0	92,8	9,2	9	529	0,0	0,0	100,0

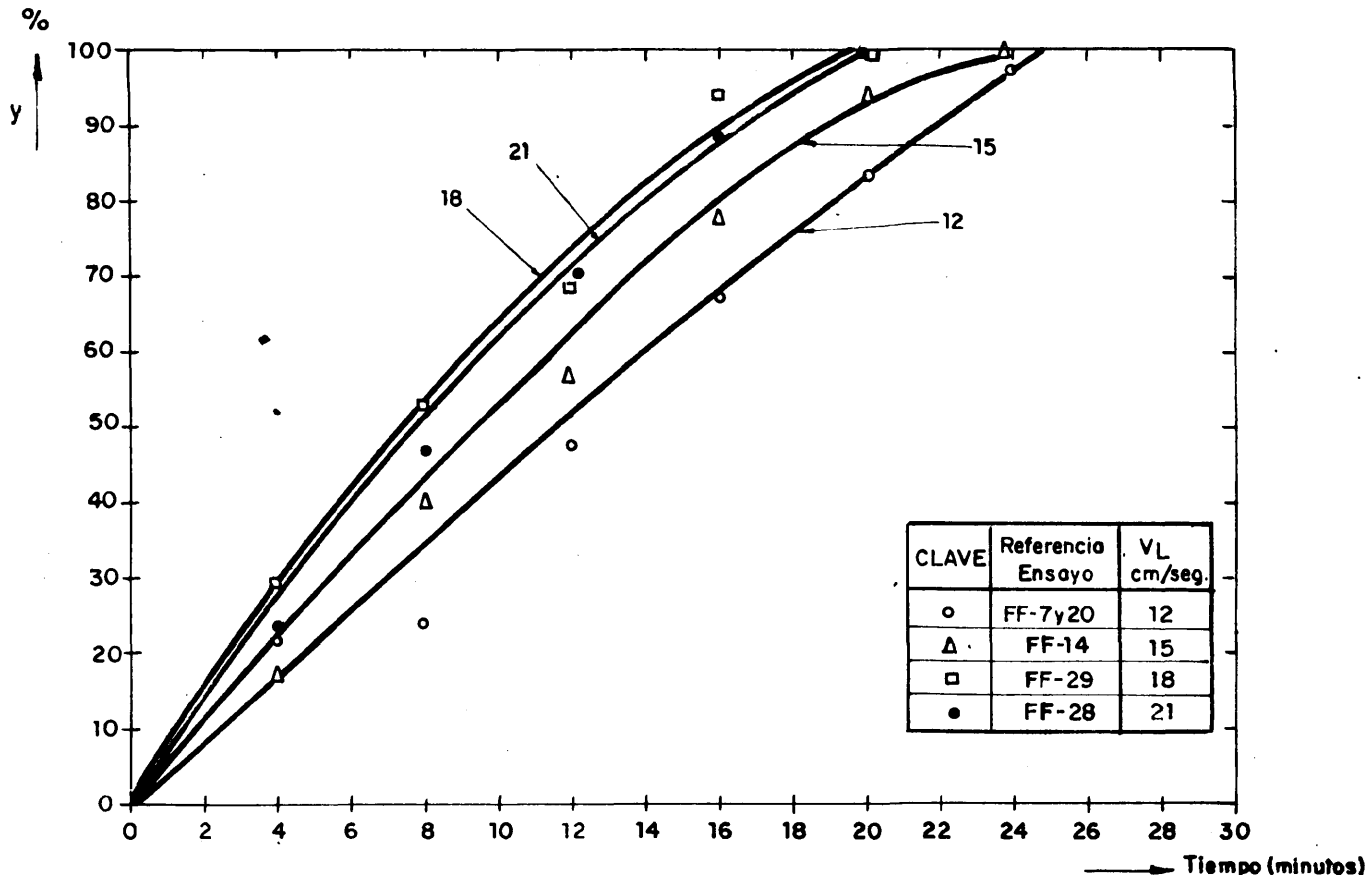


FIG.- 41.-EFECTO DE LA VELOCIDAD LINEAL. CONVERSIONES DE  $UF_4$  vs. TIEMPO (Parámetro : velocidad lineal)

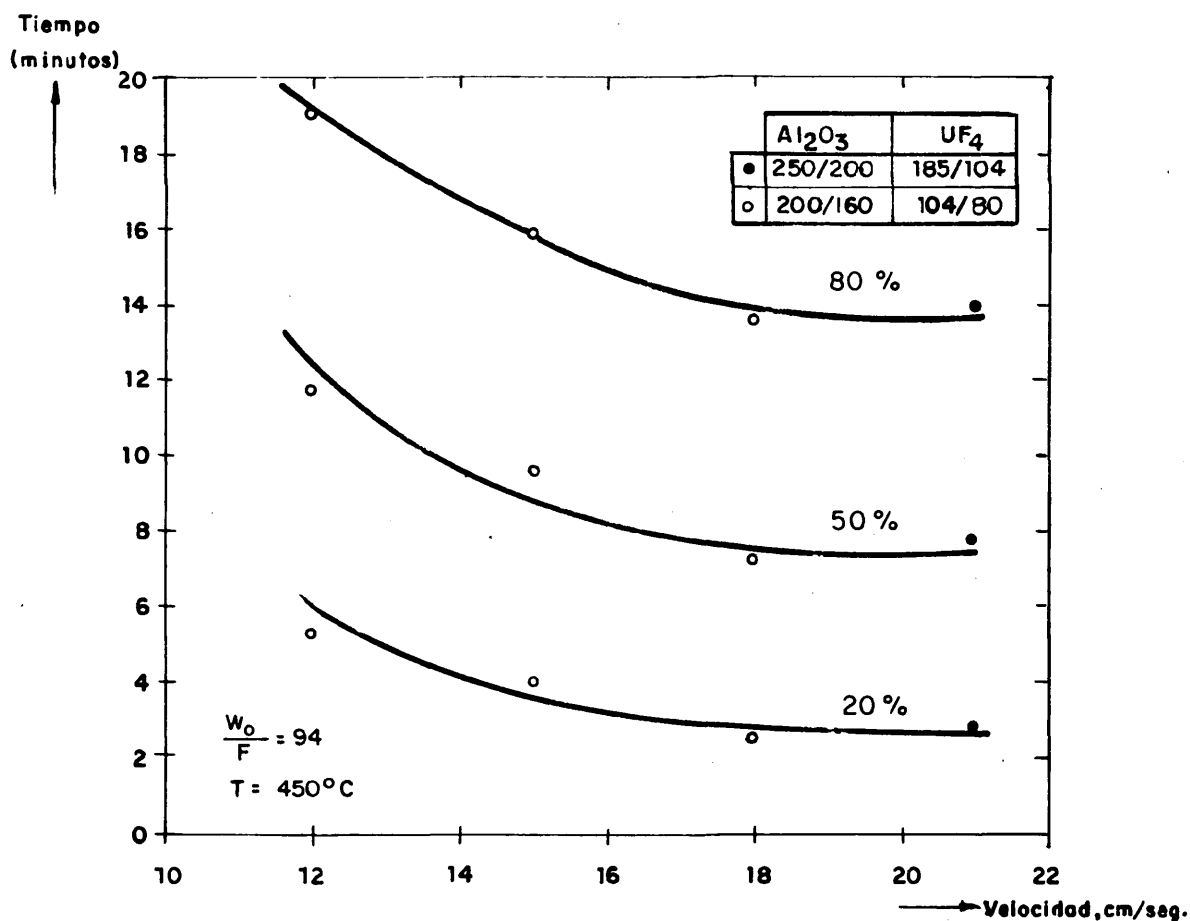


FIG.42.- TIEMPOS NECESARIOS PARA CONSEGUIR UNA CONVERSION DADA EN FUNCION DE LA VELOCIDAD LINEAL (Parámetro: conversión)

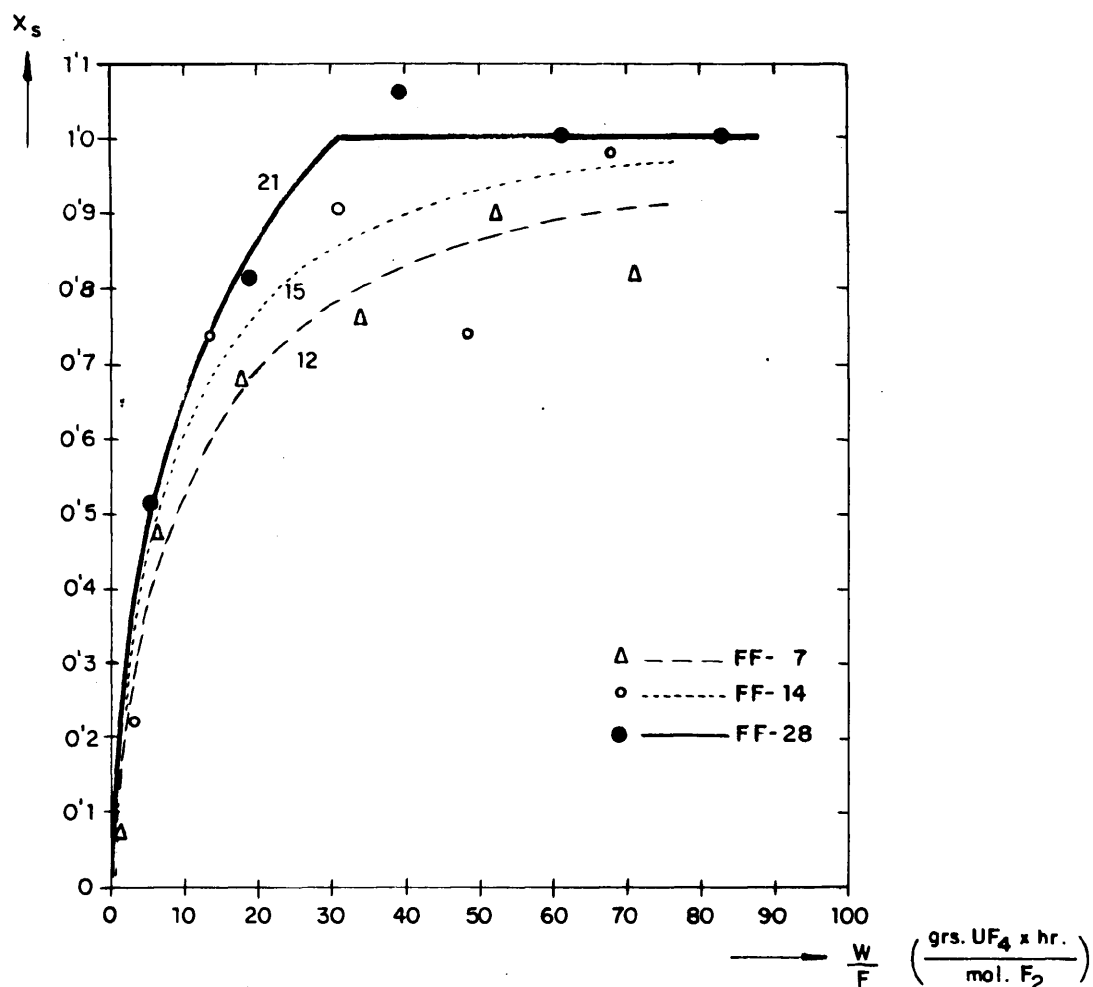


FIG. 43.- ENSAYOS SOBRE EL EFECTO DE LA VELOCIDAD LINEAL. CONVERSIONES vs. TIEMPO (Parámetro : velocidad lineal)

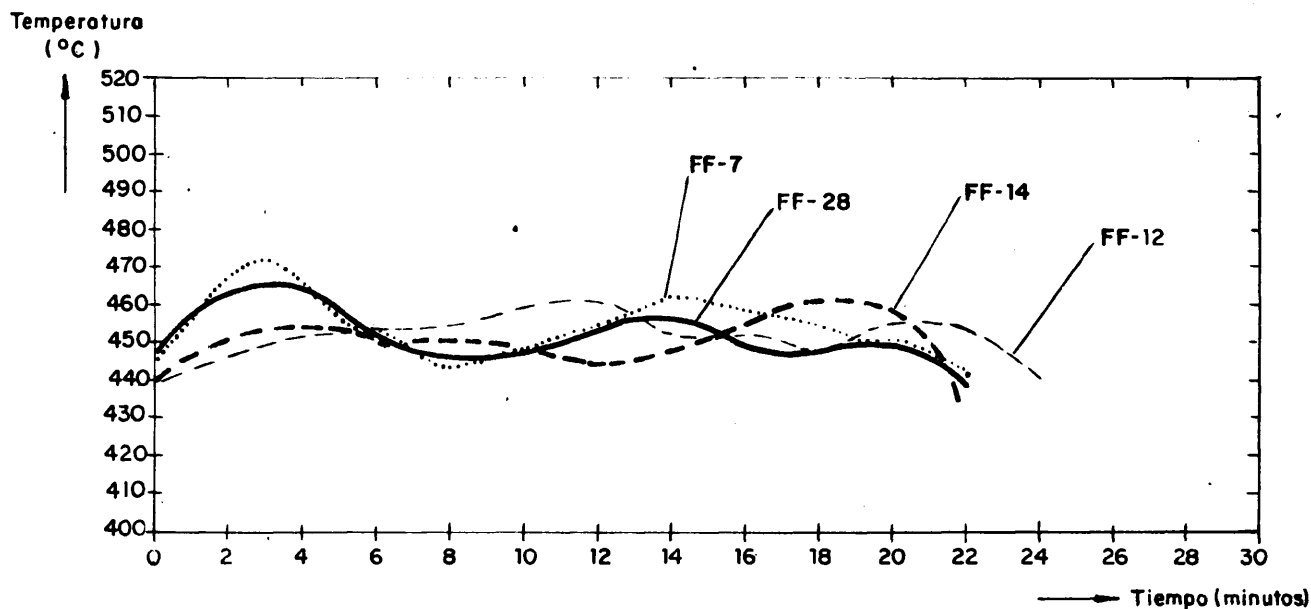


FIG. 44.- ESTUDIO DE LAS VELOCIDADES LINEALES. OSCILACION DE LAS TEMPERATURAS EN FUNCION DEL TIEMPO.

presente en el lecho, el peso de  $\text{UF}_4$  desaparecido por la reacción y por tanto el flúor consumido, con lo que, conocido el alimentado, se tiene la conversión media del gas en ese intervalo (fig. 45). Como punto representativo de dicho intervalo se toma el que da la masa media de  $\text{UF}_4$ . En la figura 45 se muestra esto tomando como ejemplo la experiencia FF.13.

Lo mismo ocurre cuando se quiere representar la concentración del flúor a la salida frente a  $W/F$  (fig. 46). Como se aprecia en estas dos figuras (45 y 46) se puede determinar, de una manera muy aproximada, como varía continuamente (que es lo que en realidad ocurre) la conversión o concentración del flúor a la salida del reactor.

### 5.33. PORCENTAJE DE $\text{UF}_4$ EN LA MEZCLA CARGADA.

En las experiencias anteriores la mezcla de  $\text{UF}_4$  con el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se había realizado al 50 % en peso. Para conocer si influía la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mezclada o el porcentaje de éste en el lecho, se realizaron tres experiencias en las que se varió la cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mezclada.

Las condiciones comunes para las experiencias, fueron:

Temperatura .....	450°C.
Concentración de $\text{F}_2$ .....	17,2 % en volumen.
Peso en $\text{UF}_4$ cargado .....	438 gramos.
Caudal de flúor .....	4,663 moles $\text{F}_2/\text{Hr}$ .
Relación $W/F$ .....	94 gr $\text{UF}_4$ x Hr/moles $\text{F}_2$ .
Velocidad lineal de fluidificación .....	15,0 cm/seg.
Tamaño del inerte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ...	200/160 micras.
Tamaño de $\text{UF}_4$ .....	104/80      "



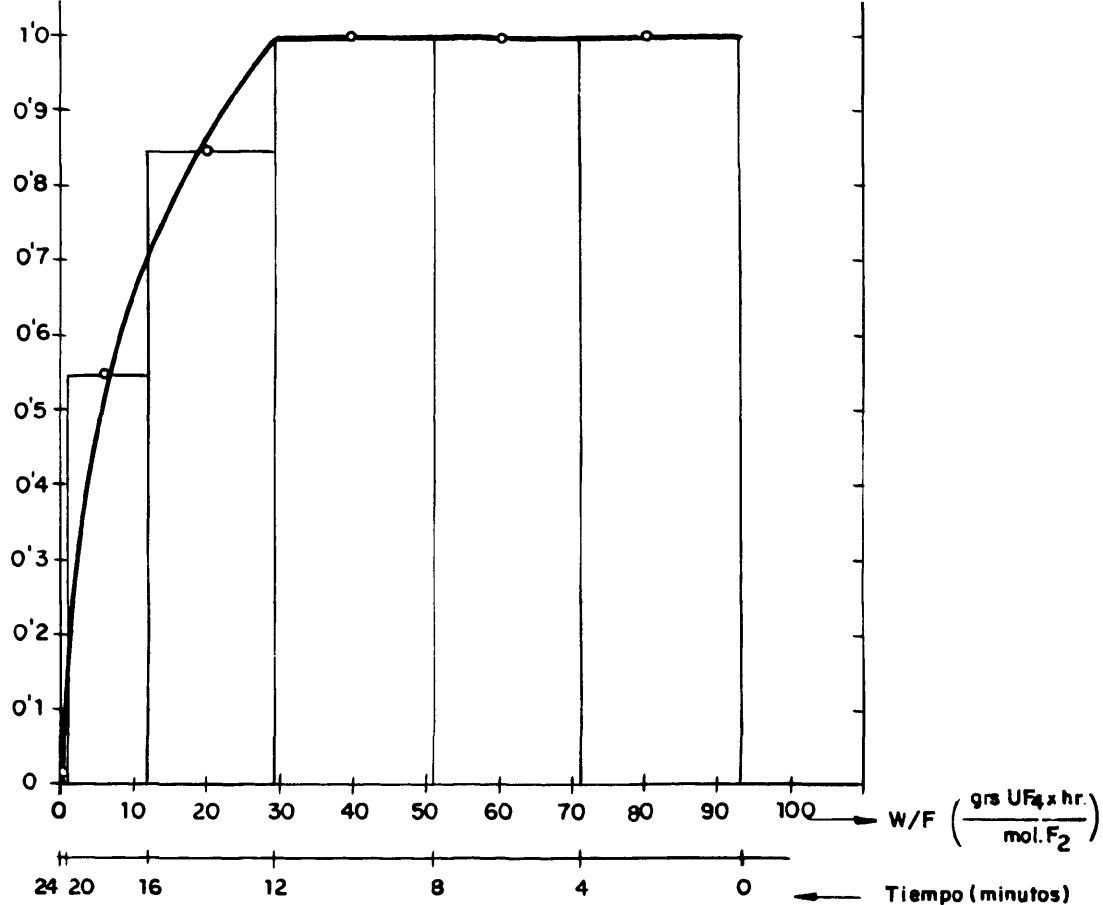


FIG.45.-CONVERSION DEL FLUOR A LA SALIDA vs.  $W/F$ , PARA LA FF-13.

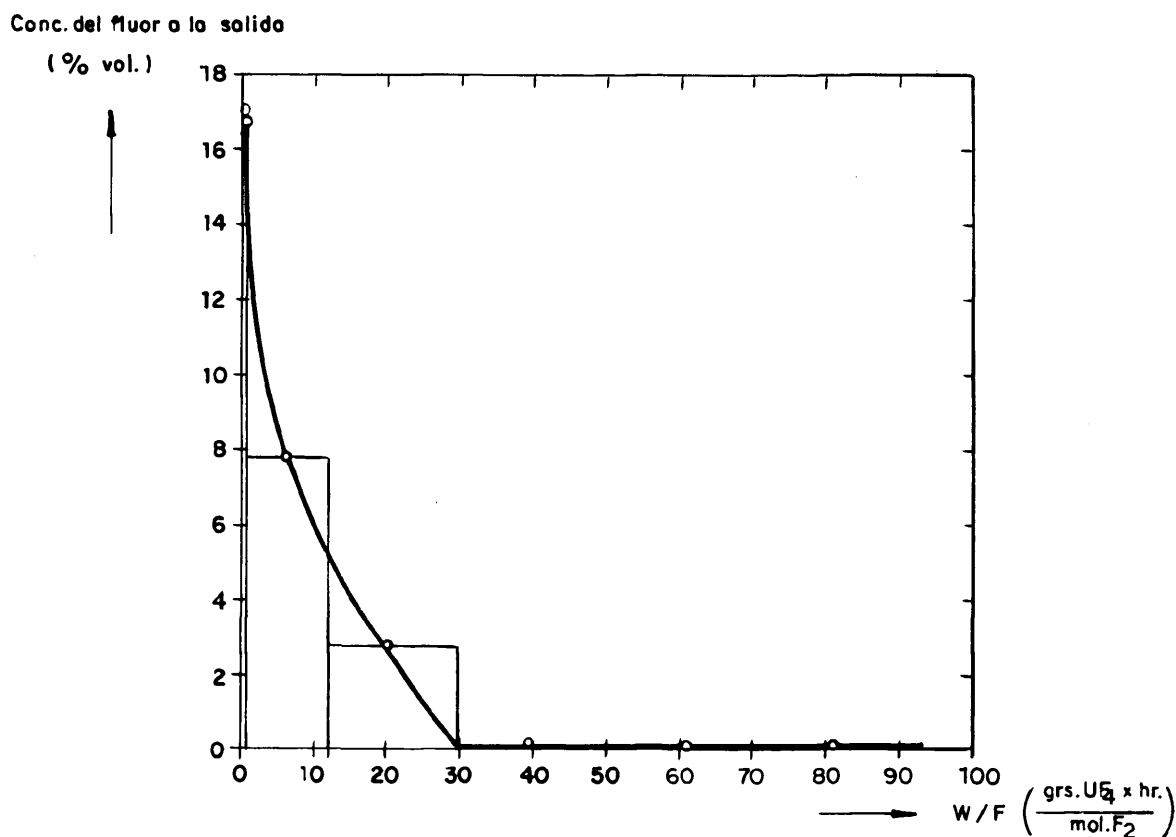


FIG. 46.-CONCENTRACION DEL FLUOR A LA SALIDA DEL REACTOR A LO LARGO DE LA REACCION, EN LA EXPERIENCIA FF-13.

En la Tabla 29 se muestran las condiciones variables de cada ensayo.

TABLA 29 - ENSAYOS REALIZADOS PARA ESTUDIAR EL EFECTO DEL PORCENTAJE DE INERTE.

Ensayo	% de $\text{Al}_2\text{O}_3$	Peso de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (gr.)
FF.38	70	1.092
FF.14	50	468
FF.24	30	201

En las figuras 47, 48 y 49, se han representado los resultados experimentales; de las figuras 47 y 49 se deduce que a pesar de haber variado ampliamente el porcentaje de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  las conversiones a lo largo del tiempo son muy semejantes en los tres casos y no se observa ninguna influencia, por lo que se puede asegurar que esta variable no afecta al proceso y que lo que realmente importa y es determinante es el peso de sólido activo presente (W), que es el mismo en los tres casos.

Durante la experimentación se apreció que era tanto más fácil controlar la temperatura de reacción (fig. 48) cuanto mayor era el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el lecho. Esto se debe a que al aumentar dicho contenido, se dispone de mayor superficie de transmisión de calor, y, por tanto, se favorece su disipación.

#### 5.34. TAMAÑO DE PARTICULA

Hay varios hechos que denotan la no influencia del tamaño de partícula, o de la difusión a través de los poros, con

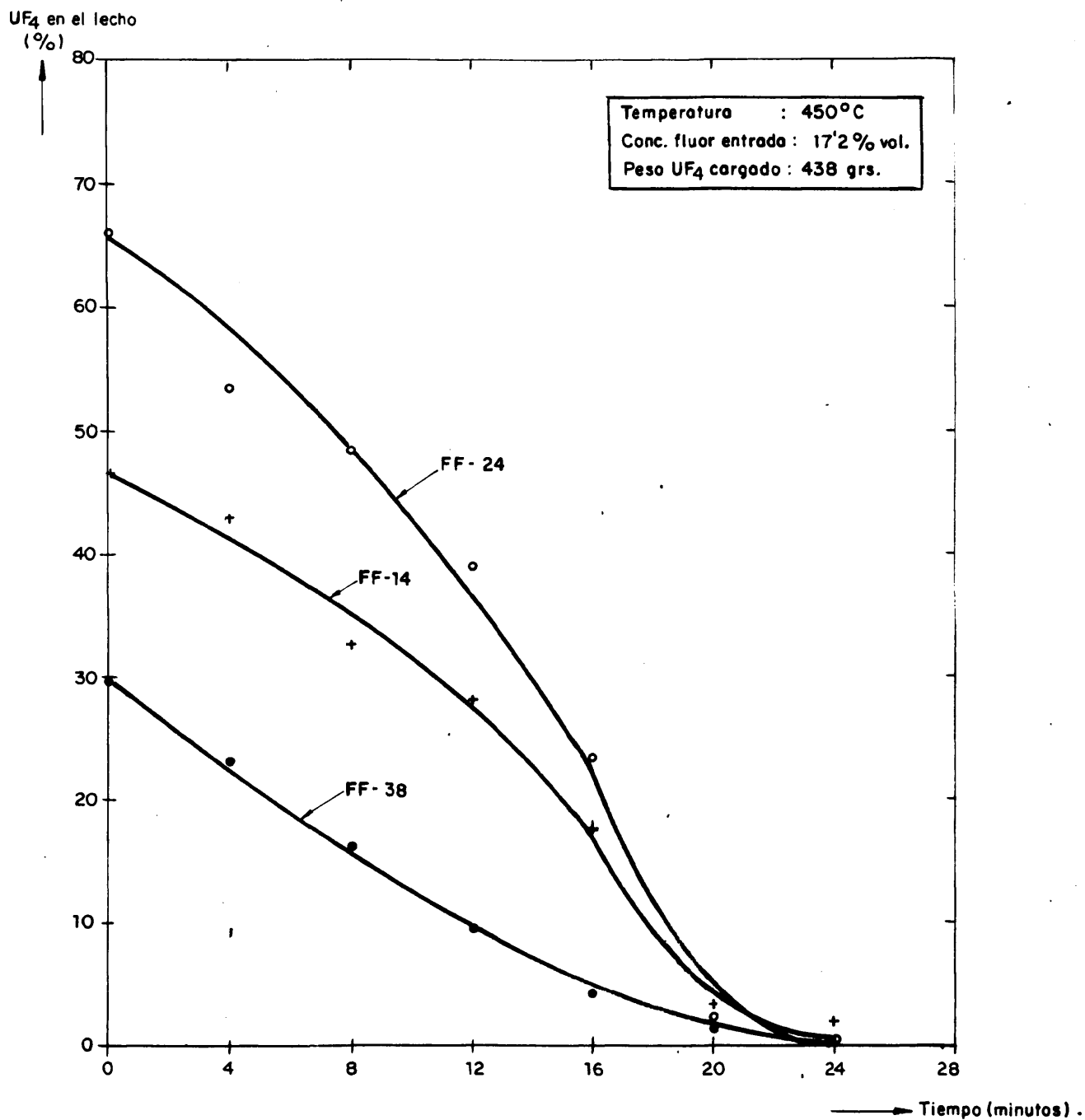


FIG. 47.- ENSAYOS A DIVERSOS PORCENTAJES DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  
- RESULTADOS DE LOS ANALISIS DE LAS MUESTRAS.

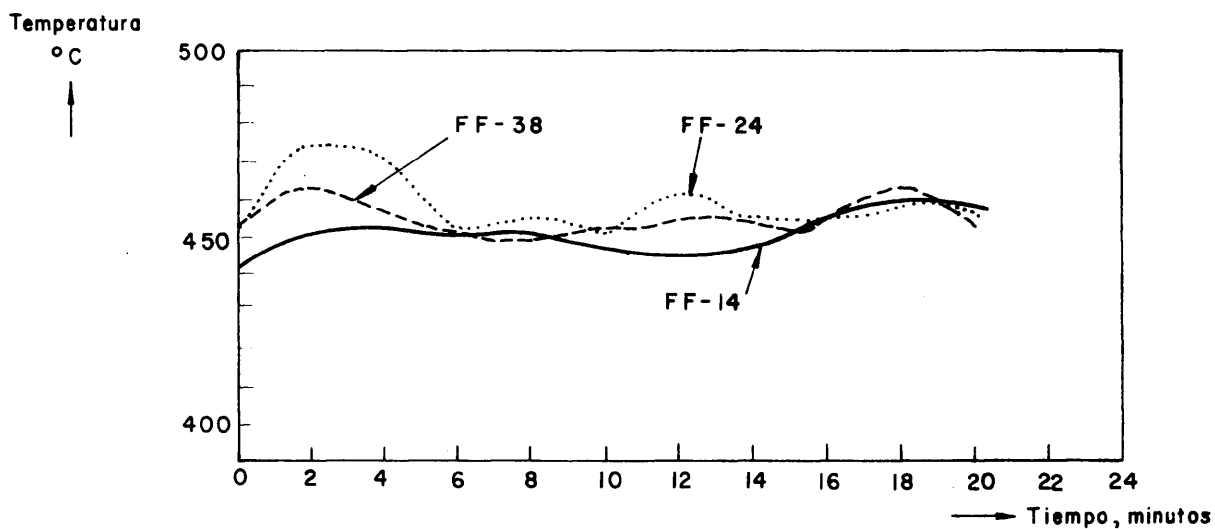


FIG. 48.- ESTUDIO DEL PORCENTAJE DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . OSCILACION DE LAS TEMPERATURAS EN FUNCION DEL TIEMPO

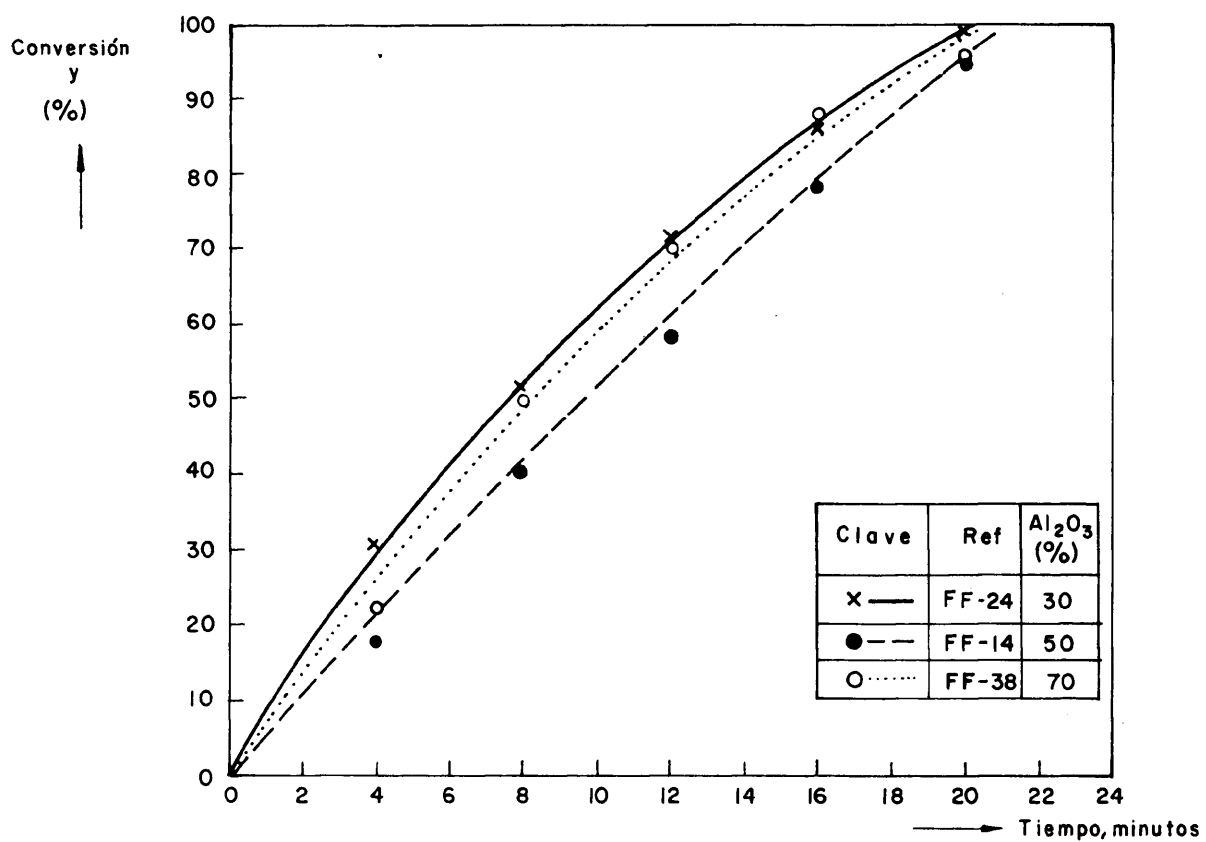


FIG. 49.- ESTUDIO DEL PORCENTAJE DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . FRACCIÓN DE  $\text{U F}_4$  CONVERTIDO EN FUNCION DEL TIEMPO

los tamaños aquí utilizados. Así, con las dos granulometrías estudiadas, y descritas con más detalle en 5.32., se obtienen idénticos resultados (fig. 39).

Un índice de la no influencia de esta variable es que en el método integral se obtiene una buena linealidad (fig. 57) sin introducir ningún factor del grado de conversión de la partícula o el factor de eficacia de difusión en los poros,  $\epsilon$ . Asimismo, de influir esta variable el método diferencial de análisis de datos no se podría haber utilizado como se ha hecho (apartado 5.351.) o, de ser así, sus resultados no serían concordantes con los obtenidos por el método integral. Sin embargo, ambos métodos presentan una buena concordancia al no tener en cuenta el grado de conversión del sólido.

#### 5.341. Variación del tamaño de partícula a lo largo de la reacción.

En 1.41. se indicó que en los estudios de termobalanza (19, 24) se supone que el tamaño de partícula disminuye progresivamente según el modelo de esfera decreciente, con lo que:

$$\frac{w_0}{w_t} = \left( \frac{D_{p0}}{D_{pt}} \right)^3 \quad 67.$$

Para comprobar esta hipótesis se realizaron unos ensayos para seguir la evolución del tamaño con la conversión del sólido. Para ello, la reacción, en condiciones ya estudiadas, se interrumpía en un momento dado cortando el suministro de

flúor al reactor y aumentando, correspondientemente, el caudal de nitrógeno para mantener fluidizado el lecho, a la vez que se eliminaban el  $F_2$  y el  $UF_6$  que pudiera quedar retenido por el sólido. Inmediatamente antes y después de esta operación se sacaba una muestra que se analizaba químicamente.

El sólido contenido en el reactor se extraía y tamizaba. Con objeto de determinar el tamaño del tetrafluoruro en ese momento y con ese grado de conversión, el  $UF_4$ , de granulometría definida, se había mezclado con alúmina de una fracción de tamaños superior a la mayor del tetrafluoruro.

Las condiciones invariables para los ensayos, fueron:

Temperatura ..... 450°C.  
 Velocidad lineal ..... 21 cm/seg.  
 Relación inicial W/F ... 94 gr  $UF_4$  x Hr/mol  $F_2$  aliment.  
 Cantidad de  $Al_2O_3$  ..... 50 %  
 Tamaño del inerte ..... 300/250 micras  
 Tamaño del  $UF_4$  ..... 250/185 micras.

Las condiciones variables fueron las que se indican en la Tabla 30.

TABLA 30 - CONDICIONES VARIABLES EN LOS ENSAYOS DE EVOLUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA.

Ensa- yo	CORRIENTE GASEOSA		Paso de $UF_4$ cargado (gr)	Tiempo en que se interrumpe la reacción. (minutos)
	Concentrac. $F_2$ (% volumen)	Caudal (moles/Hr)		
FF.16	17,2	6,53	613	14
FF.30	14,7	5,60	526	10
FF.36	14,7	5,60	526	15

Los resultados experimentales y los cálculos necesarios se resumen en la Tabla 31. En estos cálculos se han realizado las siguientes simplificaciones:

1. El contenido excesivo de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  en las diferentes fracciones se origina durante el análisis de tamizado por hidrolisis del  $\text{UF}_6$  absorbido en las partículas de  $\text{UF}_4$ .
2. El  $\text{UO}_2\text{F}_2$  presente inicialmente en el  $\text{UF}_4$  (5 % referido a este compuesto y 2,5 % referido al peso total del lecho) permanece constante durante la reacción pudiendo, por tanto, únicamente alcanzar un valor máximo del 5 % al final del proceso, cuando todo el  $\text{UF}_4$  haya reaccionado. A este valor hay que sumarle el 1 % correspondiente al  $\text{UO}_2$  que se convierte en fluoruro de uranilo, con lo que el contenido máximo de este último sería del 6 %.
3. El peso de  $\text{UO}_2\text{F}_2$  en cada intervalo de tamaños se calcula suponiendo que en ellos se conserva la misma proporción  $\text{UO}_2\text{F}_2/\text{UF}_4$  que en el total de la muestra.
4. El  $\text{UF}_4$  presente en fracciones superiores a la introducida (250 micras) se adscribe a finos que impregnan al sólido inerte y por consiguiente corresponden a tamaños inferiores a 40 ó 60 micras.

Para estudiar la evolución del tamaño con la conversión no debe tenerse en cuenta únicamente la del  $\text{UF}_4$  propiamente dicho, sino que es más exacto expresarse en términos de conversión de las partículas, ya que éstas están inicialmente constituidas por tetrafluoruro de uranio con algo de dióxido de uranio y fluoruro de uranilo. Los dos últimos materiales permanecen inal-

TABLA 31.- PRINCIPALES DATOS Y RESULTADOS DEL CALCULO DE LA EVOLUCION DEL TAMA

TAMAÑOS (micras)		E N S A Y O FF.16										E N S A Y O FF.30									
Intervalo	Valor medio (D <sub>p</sub> )	Análisis químico					Cálculos granulométricos.					Análisis químico					Cálculos granulométricos				
		% peso.					Pesos, gramos.					% peso.					Pesos, gramos.				
		UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	(2) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total	UF <sub>4</sub>	(3) UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	%	W/D <sub>p</sub>	UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	(2) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total	UF <sub>4</sub>	U <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	%	W/D <sub>p</sub>
+452	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
452/300	368	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	1,3	0,0	97,7	41,0	0,4	0,1	0,5	—	—
300/250	274	2,1	4,2	0,2	93,5	498,0	10,4	2,7	—	—	—	4,4	5,7	0,7	89,2	485,0	21,5	3,6	25,1	—	—
250/200	224	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	33,2	11,9	1,6	53,2	66,0	22,0	3,7	25,7	12,0	0,054
200/185	25	9,9	9,7	0,3	80,1	101,5	10,0	2,5	12,5	5,8	0,027	—	—	—	—	2,0	1,0	0,2	1,2	0,6	0,003
185/160	172	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
160/104	139	7,4	20,6	0,2	7,8	33,8	24,1	6,2	30,3	14,0	0,101	81,8	12,1	0,2	5,9	109,0	89,1	15,1	104,2	48,6	0,350
104/ 80	91	7,8	16,6	0,1	3,5	119,0	95,0	24,3	119,3	55,1	0,611	77,1	11,2	0,2	11,6	51,0	39,3	6,6	45,9	21,4	0,235
80/ 60	69	7,3	18,0	0,1	7,6	12,0	8,9	2,8	11,7	5,4	0,078	80,0	—	—	—	3,7	3,0	0,5	3,5	1,6	0,023
60/ 40	49	(1) 80,0	—	—	—	29,5	23,6	6,0	29,6	13,7	0,280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-40	d <sub>p</sub>	—	—	—	—	—	10,4	2,7	13,1	6,0	0,261	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(1) 80,0	—	—	—	9,0	29,4	4,9	34,3	15,7	0,494

Tamaño medio de la fracción -40 ó -60, micras (d <sub>p</sub> )		23	32
Pesos grm.	UF <sub>4</sub> , al final del ensayo	172	183,4
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , durante el ensayo	655	560,0
	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , en el producto cargado	40	28,0
	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> , procedente del UO <sub>2</sub>	4	3,0
	Peso total, al final del ensayo	871	774,4
% de UF <sub>4</sub> en el lecho		19,7	23,6
Tamaño medio del producto (UF <sub>4</sub> + UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UO <sub>2</sub> ), micras.		74	86

Notas : 1. Valor supuesto.  
2. Obtenido por diferencia.  
3. Procedente del UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> inicial.



ATOS Y RESULTADOS DEL CALCULO DE LA EVOLUCION DEL TAMAÑO CON LA CONVERSION

E N S A Y O      FF.30											E N S A Y O      FF.36										
Análisis químico % peso.					Cálculos granulométricos						Análisis químico % peso.					Cálculos granulométricos					
					Pesos, gramos.				% UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	W/D <sub>p</sub>						Pesos, grm.				% UF <sub>4</sub> + UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	W/D <sub>p</sub>
					UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	Total								UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	Total		
W/D <sub>p</sub>	UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Total	UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	% UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	W/D <sub>p</sub>	UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	UO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>(2)</sup>	Total	UF <sub>4</sub>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> <sup>(3)</sup>	UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> + UF <sub>4</sub>	% UF <sub>4</sub> + UO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	W/D <sub>p</sub>	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	0,9	1,3	0,0	97,7	41,0	0,4	0,1	0,5	—	—	<sup>(1)</sup> 1,0	—	—	<sup>(1)</sup> 99,0	12,5	0,1	0,0	0,1	—	—	—
—	4,4	5,7	0,7	89,2	485,0	21,5	3,6	25,1	—	—	2,6	6,1	0,2	91,1	582,0	15,1	9,4	24,5	—	—	—
0,027	33,2	11,9	1,6	53,2	66,0	22,0	3,7	25,7	12,0	0,054	25,6	19,8	0,6	54,0	8,5	2,2	1,4	3,6	4,2	0,019	—
—	—	—	—	—	2,0	1,0	0,2	1,2	0,6	0,003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,101	81,8	12,1	0,2	5,9	109,0	89,1	15,1	104,2	48,6	0,350	6,1	30,7	0,0	4,2	29,0	18,9	11,7	30,7	35,9	0,209	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	—
0,611	77,1	11,2	0,2	11,6	51,0	39,3	6,6	45,9	21,4	0,235	66,2	28,9	0,1	4,8	11,7	7,8	4,9	12,7	14,9	0,163	—
0,078	80,0	—	—	—	3,7	3,0	0,5	3,5	1,6	0,023	—	—	—	—	1,2	<sup>(1)</sup> 0,7	0,4	1,1	1,3	0,019	—
0,280	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,3	3,0	—	49,7	12,0	5,7	3,5	9,2	10,8	0,221	—
0,261	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,4	47,4	—	5,2	4,7	17,2	10,8	28,0	33,0	1,615	—
—	80 <sup>1</sup>	—	—	—	9,0	29,4	4,9	34,3	15,7	0,494	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

23	32	20
172	183,4	52,7
655	560,0	560,0
40	28,0	28,0
4	3,0	5,0
871	774,4	645,7
19,7	23,6	8,2
74	86	44

terables durante el proceso ya que si bien el  $\text{UO}_2$  reacciona es para transformarse en  $\text{UO}_2\text{F}_2$ , el cual permanece en el sólido.

En la Tabla 32 se indican los pasos necesarios en la deducción de las conversiones del sólido, así como los tamaños de partículas (Tabla 31) y los tamaños correspondientes si la reacción hubiese transcurrido según el modelo de esfera decreciente.

TABLA 32 - EFECTO DE LA CONVERSION EN EL TAMAÑO DE LAS PARTICULAS.

CONCEPTO		FF.16	FF.30	FF.36
Pesos (gr)	Part. a reaccionar, cargadas ( $\text{UF}_4 + \text{UO}_2 + \text{UO}_2\text{F}_2$ )	655	560	560
	$\text{UF}_4$ residual	172	183	53
	$\text{UO}_2\text{F}_2 + \text{UO}_2$ , residual (1)	44	31	33
	Producto residual en las partículas ( $\text{UF}_4 + \text{UO}_2\text{F}_2 + \text{UO}_2$ )	216	214	86
	Producto desaparecido	439	346	474
Conversión, %		67,0	61,7	84,6
Tamaño de partícula, micras (Tabla 31)		74	86	44
Tamaño según el modelo de esfera decreciente, micras		148	156	115
Relación de tamaños		2,0	1,8	2,6
(1) En realidad no es $\text{UO}_2$ sino $\text{UO}_2\text{F}_2$ equivalente a dióxido.				

En la figura 50 se muestra gráficamente el tamaño frente a la conversión, y en la figura 51 se aprecia como al aumentar la conversión se eleva la relación de tamaños entre el valor real y el teórico de acuerdo con el modelo de esfera decreciente, de donde se deduce que las partículas se rompen a lo largo del

(micras)

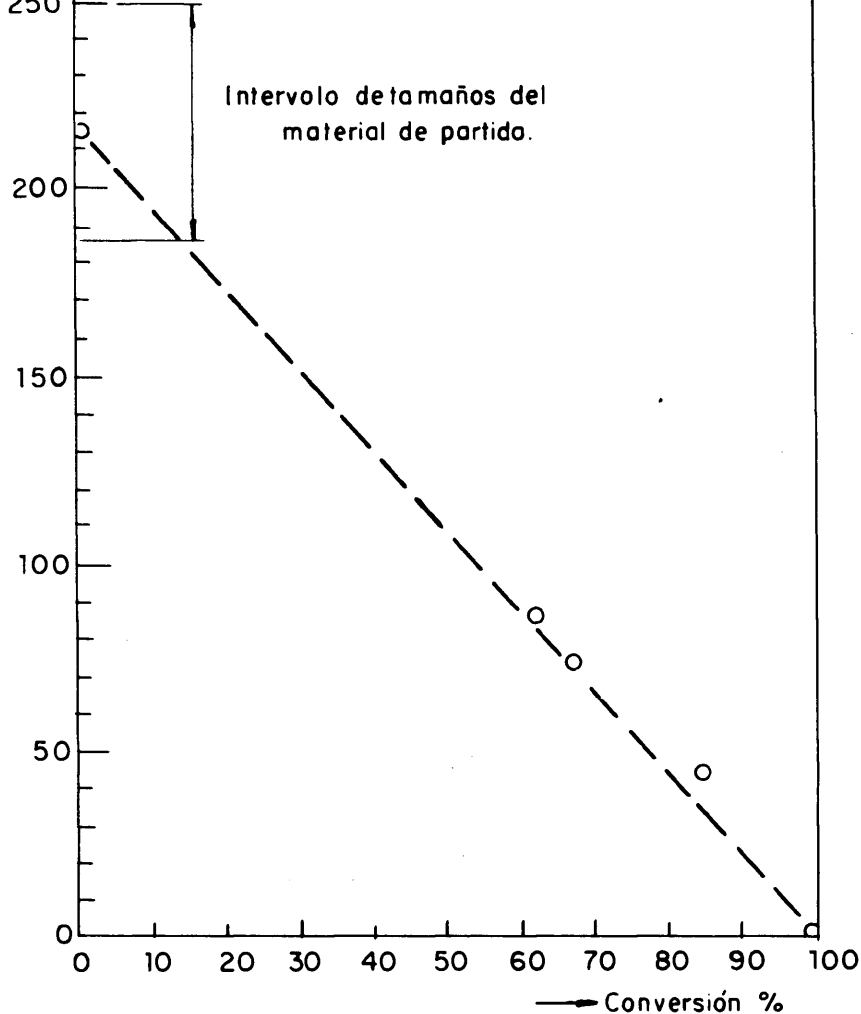
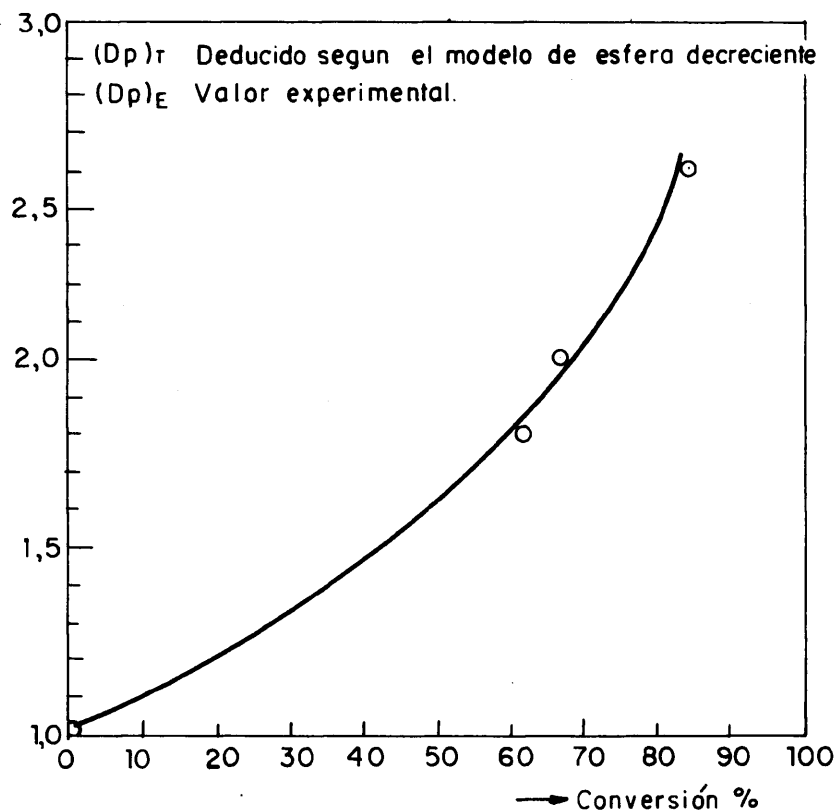


FIG.50.—TAMAÑOS DE PARTICULA EN FUNCION DE LAS CONVERSIONES.

Relación  $\frac{(Dp)_r}{(Dp)_E}$



1-RELACION DE TAMAÑOS DE PARTICULAS VS .CONVERSIONES (ESFERA DECRECIENTE/EXPERIMENTAL)

proceso y esta rotura es tanto mayor cuanto más alta es la conversión (fig. 52).

### 5.35. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DEL FLUOR.

Se realizaron diversos ensayos con diferentes concentraciones del flúor a la entrada del reactor. Las condiciones fijas para estos ensayos fueron:

Cantidad inerte ..... 50 % en peso.

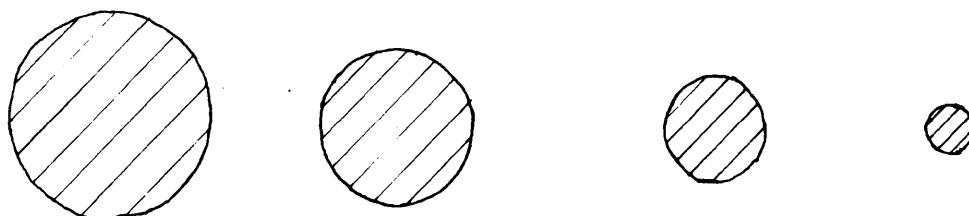
Temperatura ..... 450°C.

En la Tabla 33 se indican los valores a los que se modificaron las restantes variables y en la figura 53 se muestra la evolución de las temperaturas a lo largo de la reacción.

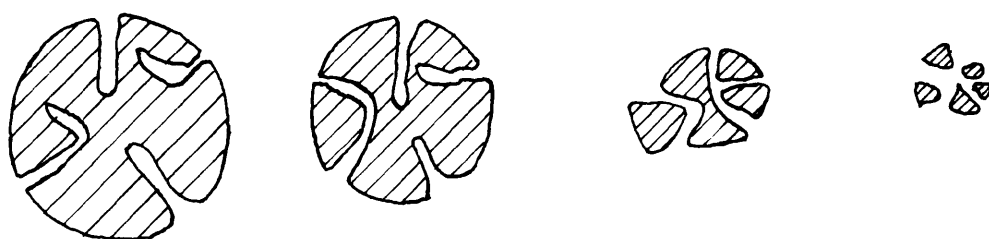
TABLA 33 - CONDICIONES VARIABLES EN EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LAS CONCENTRACIONES DEL GAS.

En- sa- yo	CORRIENTE GASEOSA			CARACTERISTICAS DEL SOLIDO			$\frac{W_o}{F}$
	Conc. F <sub>2</sub> ali- ment. (% vol.)	Caudal, F  $\left(\frac{\text{moles F}_2}{\text{Hr}}\right)$	Veloci- dad lineal  (cm/seg)	Peso de UF <sub>4</sub>  (gr)	GRANULOMETRIA		
					Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UF <sub>4</sub>	
FF.28	17,2	6,528	21	613	250/200	185/104	94
FF.31	22,9	7,461	18	468	250/200	185/104	62
FF.35	11,4	3,730	18	468	200/160	104/ 80	125
FF.39	8,6	2,798	18	374	250/200	185/104	134

A partir de los análisis de las muestras, teniendo en cuenta la pequeñísima cantidad de UO<sub>2</sub> reaccionado, el UO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> como



A.- ESFERA DECRECIENTE



B. EXPERIMENTAL

FIG.52.- POSIBLES MODELOS DE DISMINUCION DEL TAMAÑO DE PARTICULA DE  $UF_4$  AL REACCIONAR CON FLUOR GASEOSO EN LECHO FLUIDIZADO.

inerte sin reaccionar y el  $\text{UF}_4$ ,  $\text{UO}_2\text{F}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se han sacado del lecho en las muestras, se obtiene, de la misma manera que la que se expone en la figura 45 y en la Tabla 27 para el ensayo FF.13, las cantidades de masa reaccionante presentes en el lecho en cada momento de la reacción (fig. 54), las conversiones del flúor a la salida frente a los factores  $W/F$ , figura 55, y la concentración de flúor a la salida del lecho a lo largo de la reacción (fig. 56).

En la figura 55 se aprecia como a medida que la concentración del flúor a la entrada aumenta, la velocidad de reacción es mayor, necesitándose menos peso de  $W$  (y por tanto, relación  $W/F$  menor) para alcanzar una conversión dada en el flúor.

En general, y aún a bajas concentraciones de entrada, la velocidad de reacción es muy elevada y en los primeros momentos de la reacción, la conversión es total. A medida que transcurre la reacción, la masa de  $\text{UF}_4$  va disminuyendo hasta un momento en que empieza a salir flúor del lecho  $X_g < 1,0$ . Esta conversión decrece paulatinamente a medida que la masa de  $\text{UF}_4$  disminuye según el mecanismo indicado en el apartado 5.213.

Hay que hacer notar que el primer punto experimental (intervalo: 0-4 min) suele dar menos conversión para el flúor que el punto siguiente, aunque en el primer intervalo hay más masa de  $\text{UF}_4$  en el reactor (fig. 54). Esto es debido a que el tiempo se empieza a cronometrar cuando se abre la válvula de llegada del flúor al reactor (fig. 9) y aquél tarda un cierto tiempo en llegar al lecho y alcanzar en él la concentración prefijada, por lo que el resultado neto y referido a los cuatro minutos, es un menor peso de sólido reaccionado. Este hecho no es nada anormal y los autores que han estudiado esta reacción en termobalanza (18, 24) citan lo mismo (apartado 1.41.).

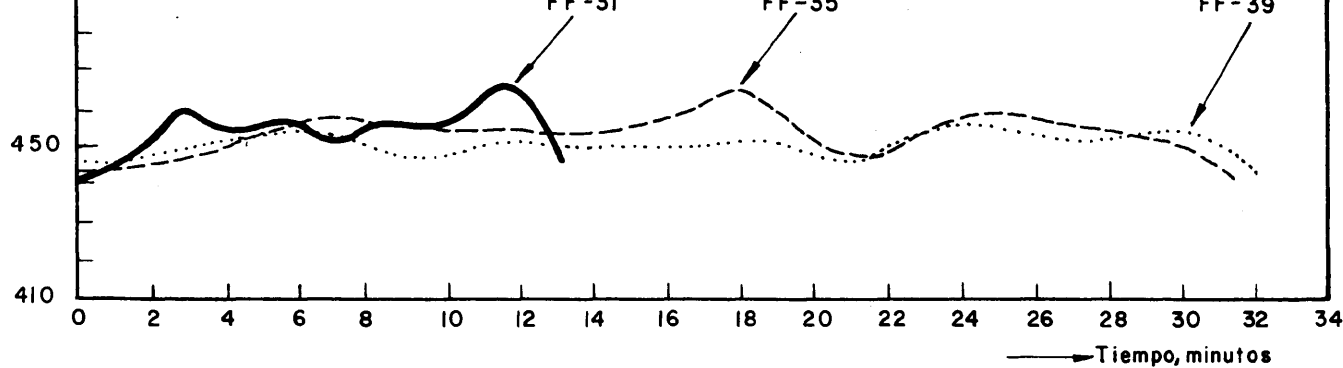


FIG. 53.- ESTUDIO DE LAS CONCENTRACIONES DEL GAS. OSCILACION DE LAS TEMPERATURAS EN FUNCION DEL TIEMPO

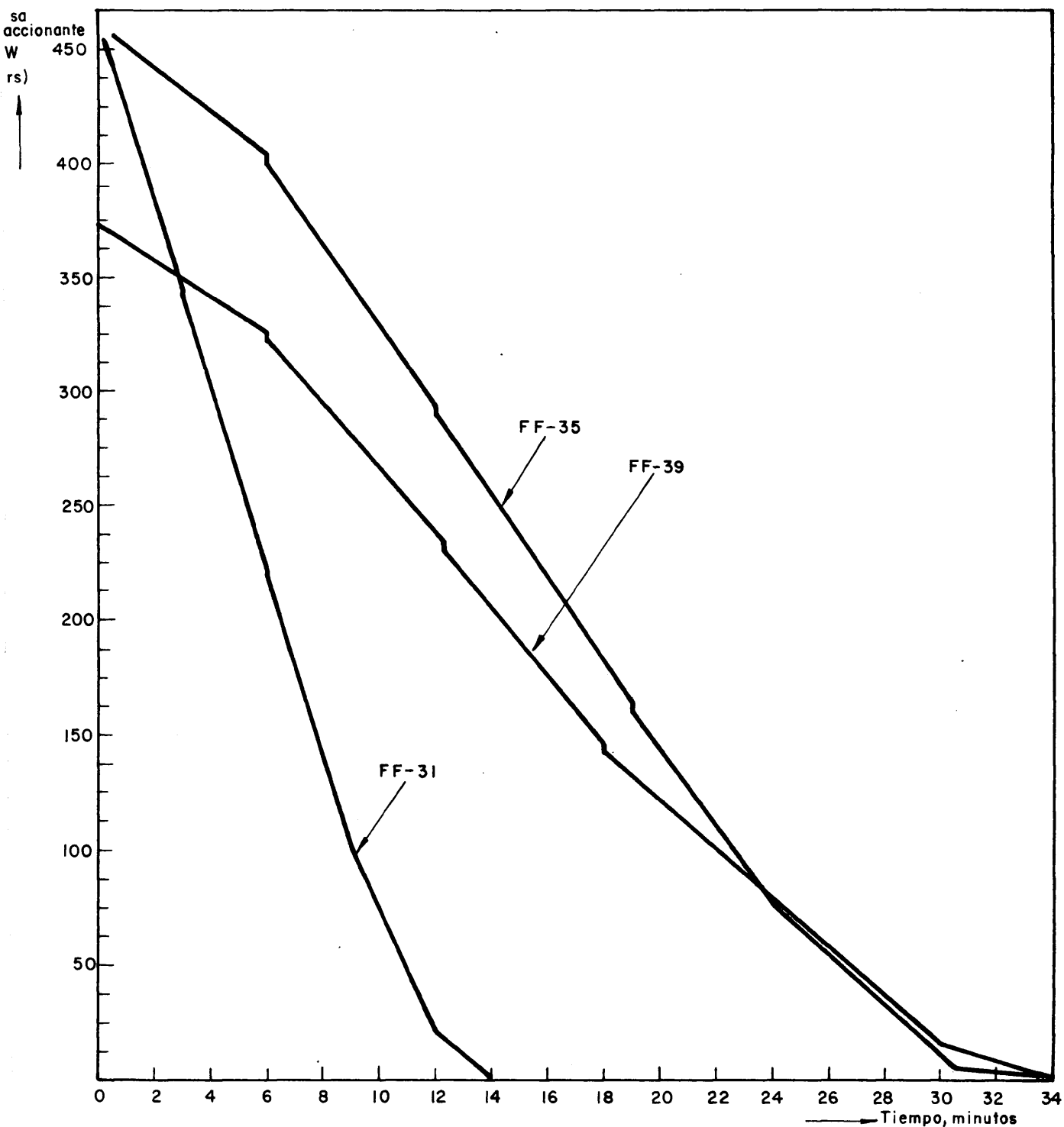


FIG. 54.- VARIACION DE LA MASA DE SOLIDO REACCIONANTE VS. TIEMPO DE REACCION

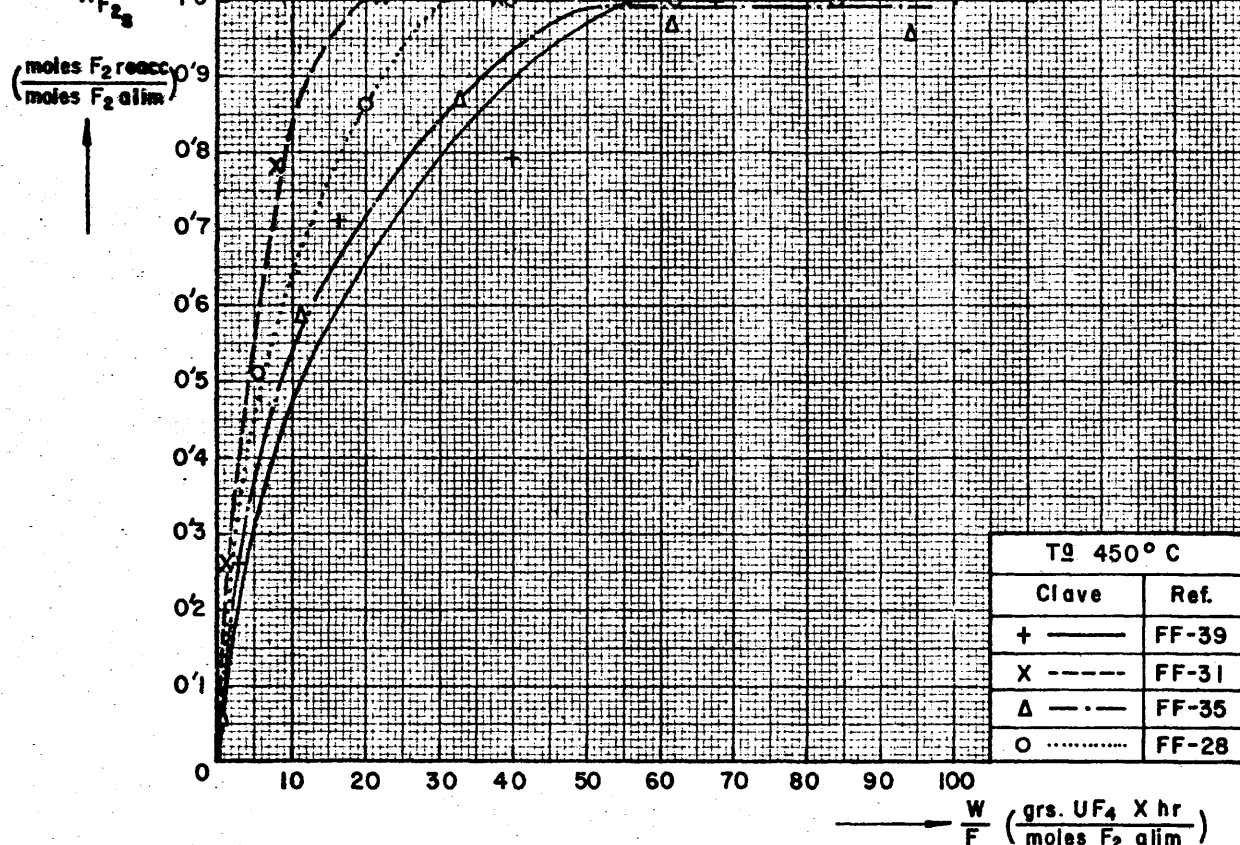


FIG. 55.— EXPERIENCIAS CON DIFERENTE CONCENTRACION A LA ENTRADA. CONVERSIONES VS W/F

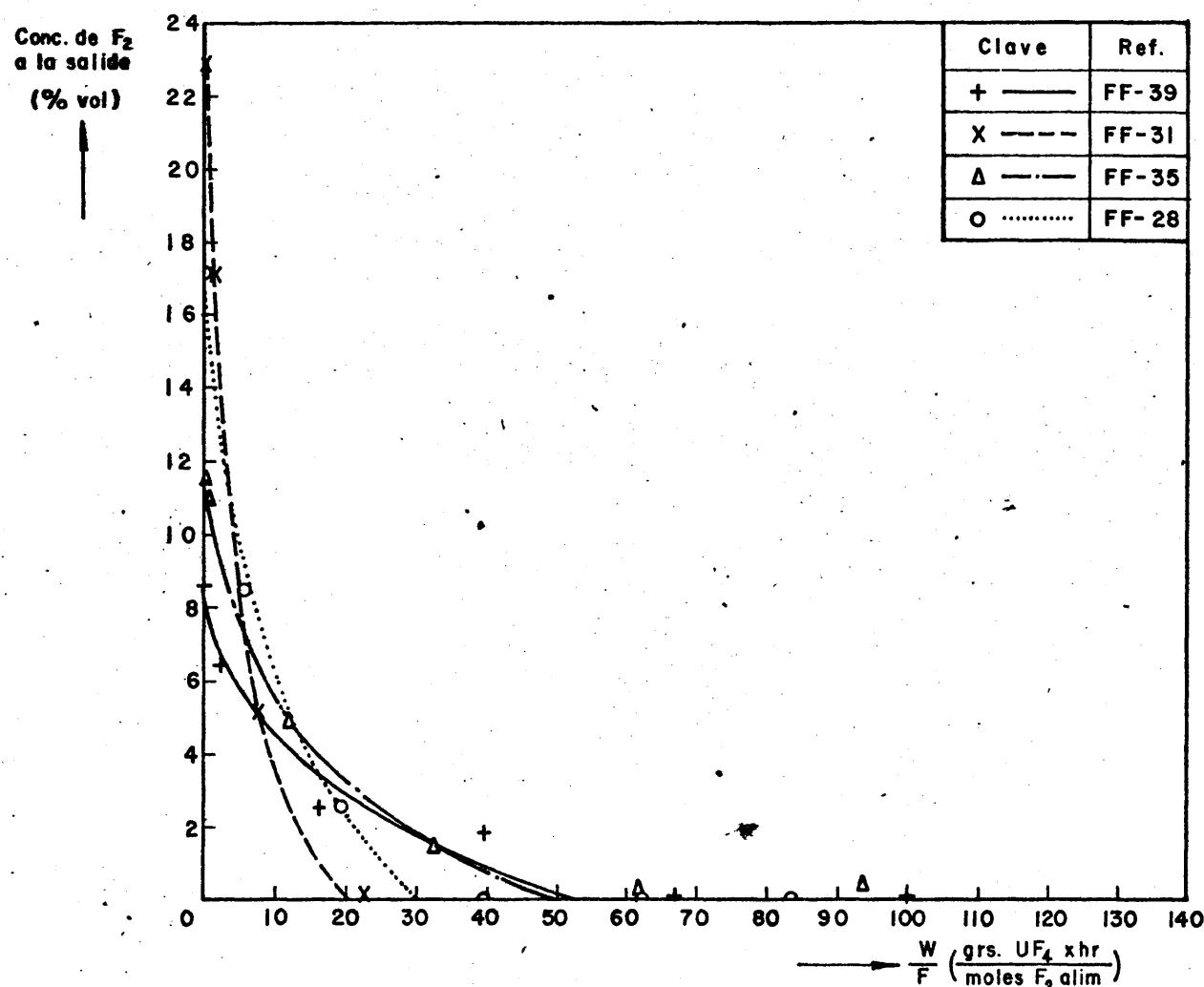


FIG. 56.— CONCENTRACION DEL FLUOR A LA SALIDA VS W/F



En la figura 53 se observa que a medida que disminuye la concentración de flúor se controla más fácilmente la reacción, ya que al ser menor la velocidad de reacción el calor generado por unidad de volumen de lecho es menor. En cambio, a medida que aumenta la concentración del flúor la reacción es tan rápida y se desprende tanto calor que es muy difícil mantener la temperatura en el nivel prefijado, además, la representación  $X_s$  vs  $W/F$  es menos exacta por disponerse de menos puntos experimentales por la rapidez de la reacción.

#### 5.351. Orden de la reacción.

Aplicando el método integral a los resultados de la fig. 55 (apartados 5.214 y 5.215), suponiendo que la reacción es de primer orden respecto al flúor y el flujo es de pistón, se tiene:

$$\ln \frac{1}{1 - X_s} = K \left( C_{F_{2O}} \frac{W}{F} \right) \quad 111.$$

En la Tabla 34 se muestran los valores de  $\ln(1/1-X_s)$  y  $(C_{F_{2O}} W/F)$  que representados en la figura 57, proporcionan una buena linealidad por lo que se puede asegurar que la reacción es de primer orden.

En la tabla 34, columna 7, se expresan los valores de la constante de velocidad de reacción a 450°C y los coeficientes de correlación experimentales, superiores a los tabulados para un 98 % de seguridad (columnas 8 y 9). Como se puede apreciar en la figura 57 dos experiencias repetidas en idénticas condiciones (FF.13 y FF.28) proporcionan un resultado muy semejante para

Expe- rien- cia	$\frac{W}{F}$ (fg.55)	$X_s$ (fg.55)	$\ln \frac{1}{1-x_s}$	$CF_{20} \cdot 10^3$ $\left( \frac{\text{mol } F_2}{\text{litro fluido}} \right)$ (T <sub>2</sub> reactor)	$CF_{20} \frac{W}{F}$ $\left( \frac{\text{gr } UF_4 \times \text{hr}}{\text{litro fluido}} \right)$ (T <sub>2</sub> reactor)	K $\left( \frac{\text{litro fluido}}{\text{gr} \times \text{hr}} \right)$	Coeficientes de correlac.	
							Expe- rimen- tal	Tabu- lado. (98%)
FF.13	2	0,20	0,186	2,684	0,537	34,92	0,944	0,789
	3	0,30	0,356		0,805			
	5	0,44	0,579		1,342			
	10	0,621	0,969		2,684			
	15	0,738	1,339		4,026			
	20	0,832	1,783		5,368			
	23	0,881	2,127		6,173			
	25	0,913	2,440		6,710			
FF.28	2	0,235	0,268	2,684	0,537	38,57	0,941	0,789
	3	0,33	0,400		0,805			
	5	0,46	0,616		1,342			
	10	0,644	1,033		2,684			
	15	0,762	1,440		4,026			
	20	0,858	1,950		5,368			
	23	0,908	2,38		6,173			
	25	0,934	2,72		6,710			
FF.35	3	0,245	0,281	1,789	0,5368	35,88	0,844	0,750
	5	0,368	0,458		0,8947			
	10	0,55	0,798		1,789			
	15	0,645	1,034		2,684			
	20	0,718	1,263		3,579			
	25	0,78	1,515		4,473			
	30	0,836	1,809		5,368			
	35	0,89	2,204		6,263			
FF.39	40	0,931	2,672		7,157			
	3	0,20	0,223	1,342	0,403	39,79	0,885	0,715
	5	0,30	0,356		0,671			
	10	0,472	0,638		1,342			
	15	0,580	0,866		2,013			
	20	0,668	1,103		2,684			
	25	0,732	1,317		3,355			
	30	0,785	1,538		4,026			
	35	0,833	1,790		4,697			
	40	0,876	2,083		5,368			
	45	0,917	2,49		6,039			

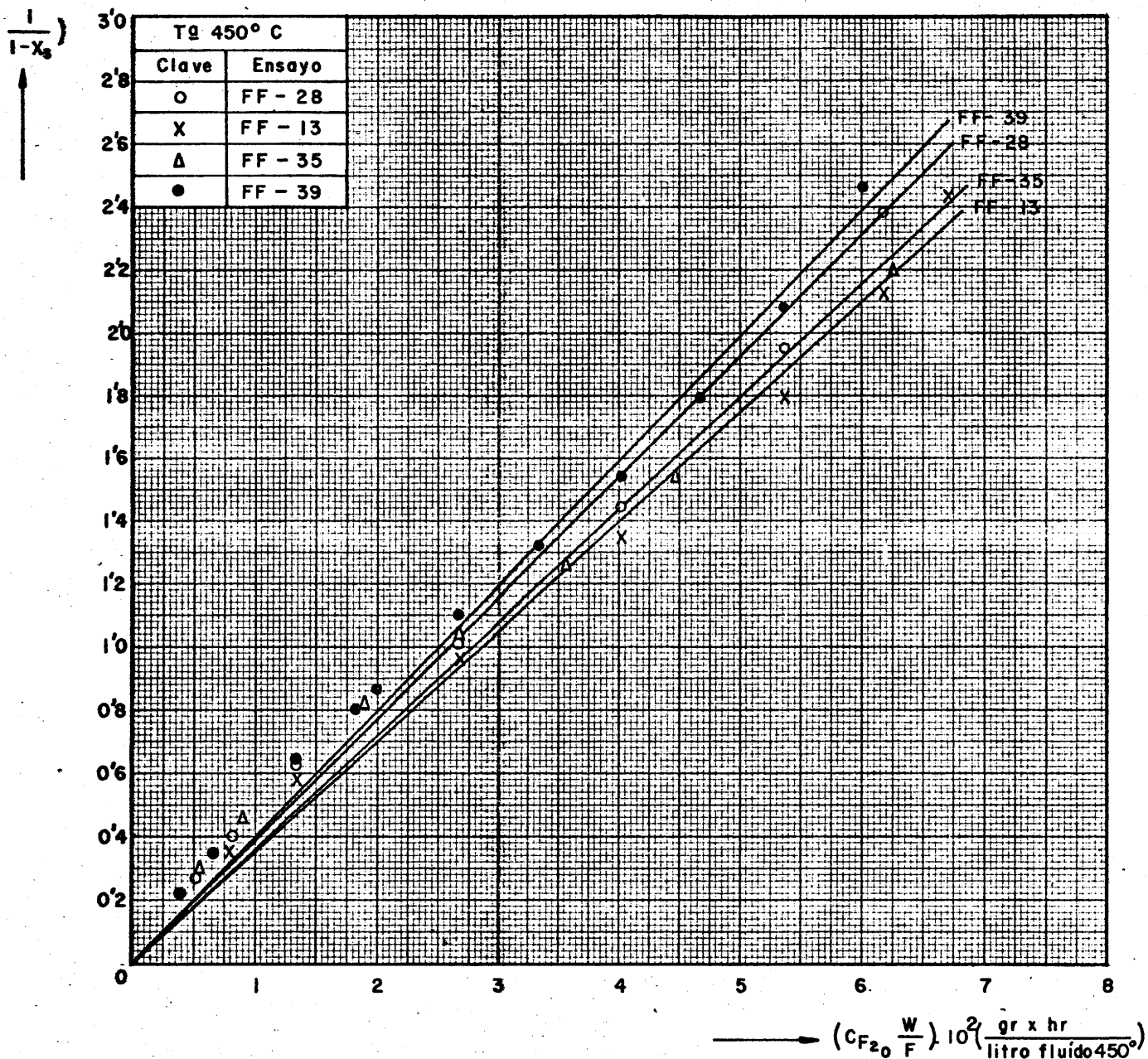


FIG 57.- APLICACION DEL METODO INTEGRAL AL CALCULO DEL ORDEN DE LA REACCION

la constante de velocidad de reacción: 34,9 y 38,5, respectivamente.

En la figura 57 se ve que no es necesario introducir ningún factor del grado de conversión de la partícula para obtener una linealidad aceptable, de lo que se deduce la no influencia del tamaño del sólido, con las granulometrías aquí utilizadas.

Aplicando el método diferencial, menos exacto y mucho más laborioso y correlacionando las velocidades de reacción, obtenidas por la tangente de la curva, frente a la concentración en ese punto, Tabla 35, se obtiene una linealidad con la misma constante de velocidad de reacción pero con mayor dispersión experimental (fig. 58).

#### 5.36. TEMPERATURA DE REACCION.

Con objeto de comparar en forma cualitativa y rápida los resultados, todos los ensayos se realizaron con el mismo valor  $W_0/F$ , granulometría, cantidad de inerte y concentración de flúor.

Las condiciones fijas para estas experiencias, fueron:

Tamaño del inerte ( $Al_2O_3$ )	....	250/200 micras.
Tamaño del $UF_4$	.....	185/104 micras.
Cantidad de inerte	.....	50 % en peso.
Concentración del flúor	.....	17,2 % en volumen.
Relación $W_0/F$	.....	94 gr $UF_4$ x Hr/mol $F_2$ alimentado.

Las condiciones variables fueron las que se indican en la Tabla 36.

TABLA 35 - APLICACION DEL METODO DIFERENCIAL DE ANALISIS DE DATOS AL CALCULO DEL ORDEN DE LA REACCION.

Ensa- yo	W/F (fig.55)	Pendiente de la tan- gente. $r \cdot 10^3$ $\left( \frac{\text{mol F}_2 \text{ reac}}{\text{hr} \times \text{grUF}_4} \right)$	$C_{F_{2O}} \cdot 10^3$	$1 - X_s$ (fig.55)	$C_{F_2} \cdot 10^3$ $\left( \frac{\text{mol F}_2}{\text{litro fluido}} \right)$ (ta reactor)
FF.39	5 8	51,1 27,7	1,342	0,70 0,58	0,939 0,778
	10 15	24,6 19,1		0,528 0,42	0,709 0,564
	25 30	11,0 9,3		0,268 0,215	0,360 0,288
FF.35	5 8	47,7 32,2	1,789	0,632 0,50	1,131 0,895
	10 15	19,7 15,1		0,45 0,355	0,805 0,635
	20 25	13,9 11,5		0,282 0,22	0,505 0,394
	30	10,6		0,16	0,286
FF.13	3 5	83,2 49,4	2,684	0,70 0,56	1,879 1,503
	15 20	20,0 17,3		0,262 0,168	0,703 0,451

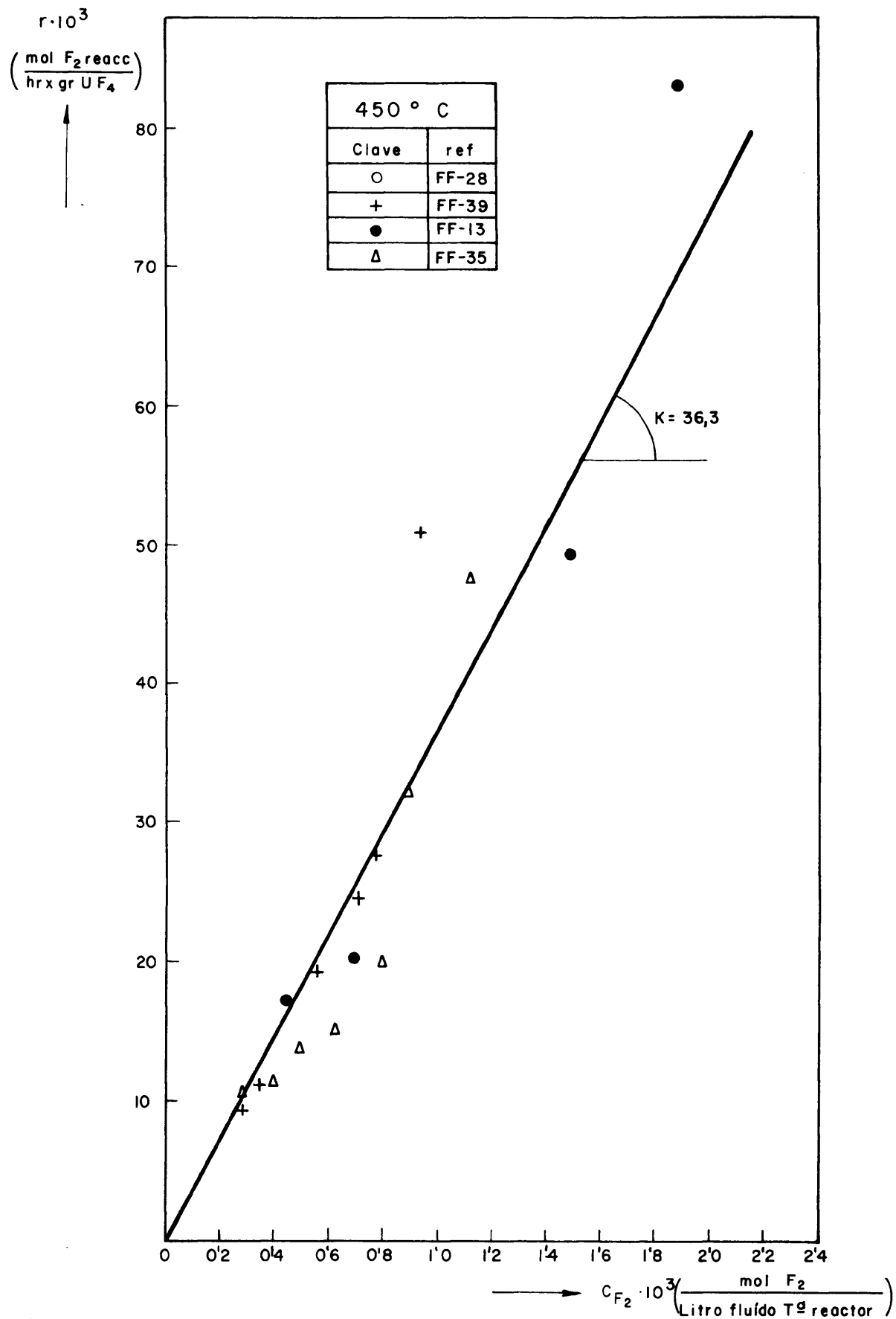


FIG. 58.- APLICACION DEL METODO DIFERENCIAL PARA EL CALCULO DEL ORDEN DE LA REACCION

TABLA 36 - CONDICIONES VARIABLES EN EL ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA.

Ensa- yo	Tempe- ratura (°C)	Caudal de F <sub>2</sub> (moles/Hr)	Peso de UF <sub>4</sub> W <sub>0</sub> (gr)	Velocidad lineal (cm/seg)
FF.22	360	6,53	613	18,4
FF.21	400	5,60	526	16,7
FF.28	450	6,53	613	21,0
FF.17	500	4,66	438	16,0
FF.18	550	4,66	438	17,1

En la figura 59 se muestra gráficamente la evolución de las temperaturas en función del tiempo. En la figura 60 viene dada la variación del peso de sólido activo a lo largo de cada experiencia y las conversiones del flúor a la salida del reactor frente a la relación W/F vienen anotadas en la figura 61.

Del estudio de dicha figura se obtiene la conclusión de que la temperatura ejerce un efecto importante en el intervalo de 360-500°C ya que la velocidad de reacción aumenta sensiblemente con la citada variable. Sin embargo, los resultados obtenidos no son muy concluyentes ya que la dispersión experimental es fuerte, puesto que las velocidades lineales de fluidización varían de unos ensayos a otros en una zona en que dicha variable todavía afecta un poco a la reacción.

Por otra parte, al aumentar la temperatura de reacción ocurre el mismo efecto que al elevar la concentración del flúor, que la velocidad de reacción aumenta y gran parte de las muestras extraídas no son aprovechables para cálculos cinéticos, ya que fueron obtenidas cuando la conversión del gas era total y, por

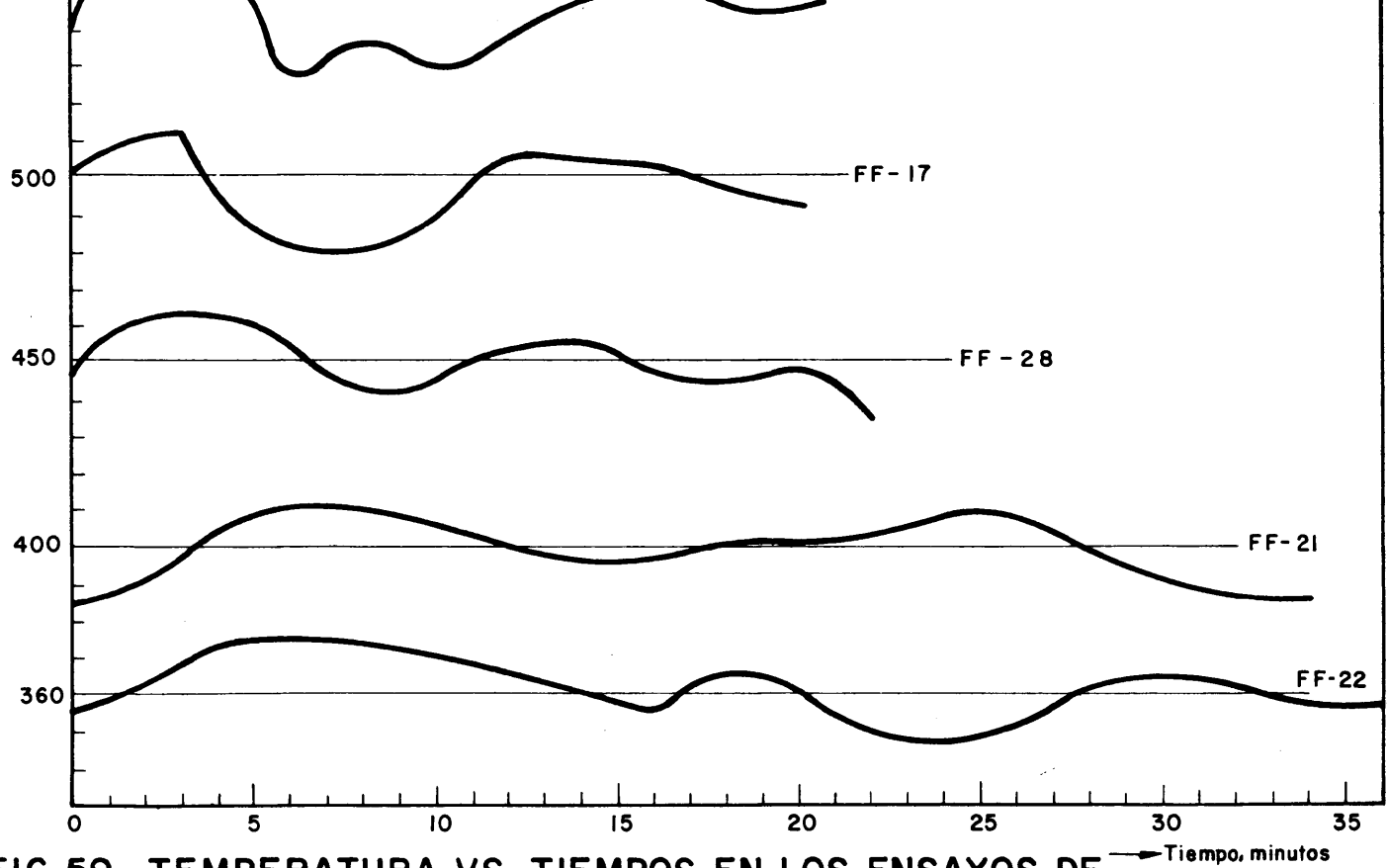


FIG. 59.-TEMPERATURA VS. TIEMPOS EN LOS ENSAYOS DE ESTUDIO DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA.

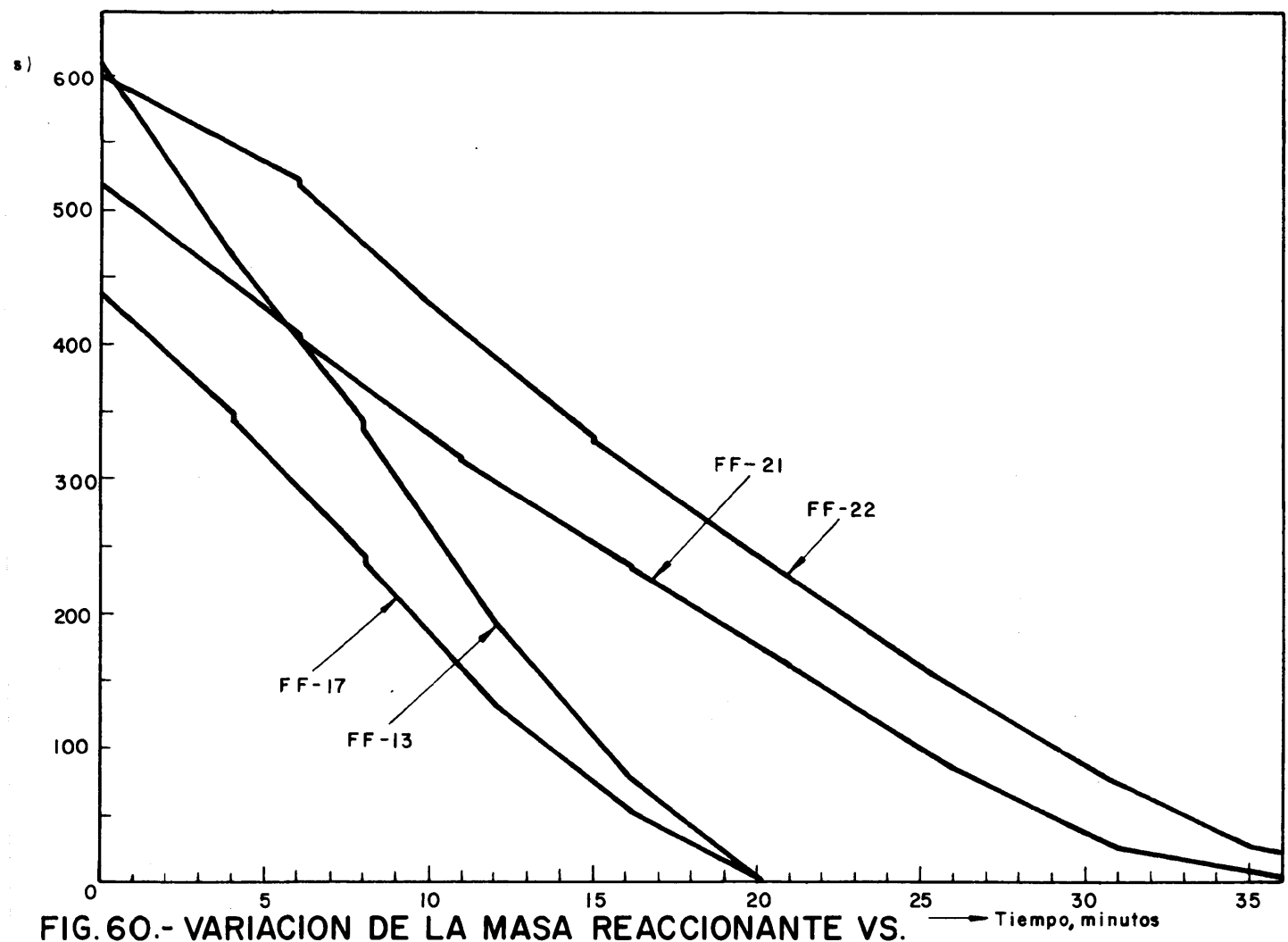


FIG. 60.-VARIACION DE LA MASA REACCIONANTE VS. Tiempo, minutos



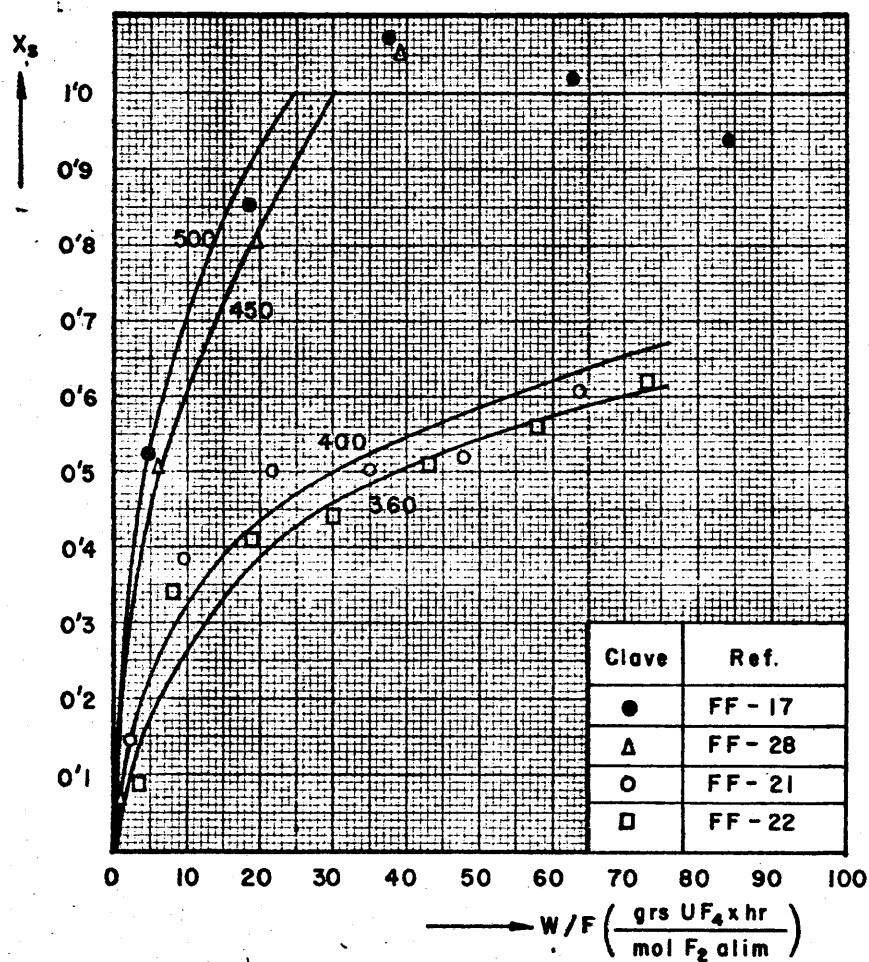


FIG. 61.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE REAC-  
CION EN LAS CONVERSIONES DE SALIDA.  
(Parámetro: Temperatura de reacción)

tanto, había un exceso de  $\text{UF}_4$  en el lecho sobre el necesario para convertir totalmente el gas.

Aplicando a los resultados de la figura 61 el método integral de análisis (Tabla 37) se obtiene la figura 62. Las constantes de velocidad, vienen anotadas en la Tabla 37, columna 7. A  $450^\circ\text{C}$  se toma como constante de velocidad la media de las anotadas en la Tabla 34, esto es: 37,3 litros fluido/hr x gr  $\text{UF}_4$ .

Finalmente y con objeto de conocer si se pueden llevar a cabo fluoraciones satisfactoriamente en un reactor continuo y a bajas concentraciones de flúor, se realizó un ensayo en el que la concentración del citado gas era de 6,1 %, en volumen. Las restantes condiciones fueron:

Temperatura .....	500 $^\circ\text{C}$ .
Velocidad lineal de fluidi- zación .....	18 cm/seg.
Porcentaje de $\text{UF}_4$ en la carga inicial .....	50 %
Intervalo de tamaños del $\text{UF}_4$ , micras .....	185/61
Flujo de flúor (F) .....	1,86 moles/hr.
Relación inicial $W_0/F$ .....	252 gr $\text{UF}_4$ x Hr/mol $\text{F}_2$ .

El ensayo transcurrió satisfactoriamente y se necesitó 80 min. para conseguir una transformación total, siendo el tiempo teórico mínimo de reacción, en estas condiciones, 49 min.

TABLA 37 - APLICACION DEL METODO INTEGRAL A LOS ENSAYOS REALIZADOS A DIVERSAS TEMPERATURAS

En- sa- yo.	$CF_{20} \cdot 10^3$ $\left( \frac{\text{mol } F_2}{\text{litro fluido}} \right)$ (ts.reactor)	$\frac{W}{F}$ $\left( \frac{\text{gr x hr}}{\text{mol } F_2} \right)$ (fig.61)	$X_s$ (fig.61)	$\ln \frac{1}{1 - X_s}$	$C_{F_{20}} \frac{W}{F} \cdot 10^2$	K $\left( \frac{\text{litros fluido}}{(\text{ts.reactor})} \right)$ $\left( \frac{\text{hr x gr } UF_4}{\text{hr x gr } UF_4} \right)$
FF.22 360°C	3,065	5 10	0,17 0,26	0,18 0,30	1,533 3,066	7,9
		15 20	0,33 0,39	0,40 0,50	4,600 6,131	
		25	0,43	0,56	7,664	
FF.21 400°C	2,883	3 5	0,16 0,21	0,17 0,23	0,865 1,441	11,4
		10 15	0,31 0,37	0,37 0,47	2,883 4,325	
		20	0,42	0,55	5,767	
FF.17 500°C	2,510	2 3	0,33 0,43	0,40 0,56	0,502 0,753	54
		5 7	0,53 0,62	0,75 0,97	1,255 1,757	
		10 15 20	0,71 0,83 0,93	1,24 1,77 2,66	2,510 3,765 5,020	
450°C		Tabla 34				37,3

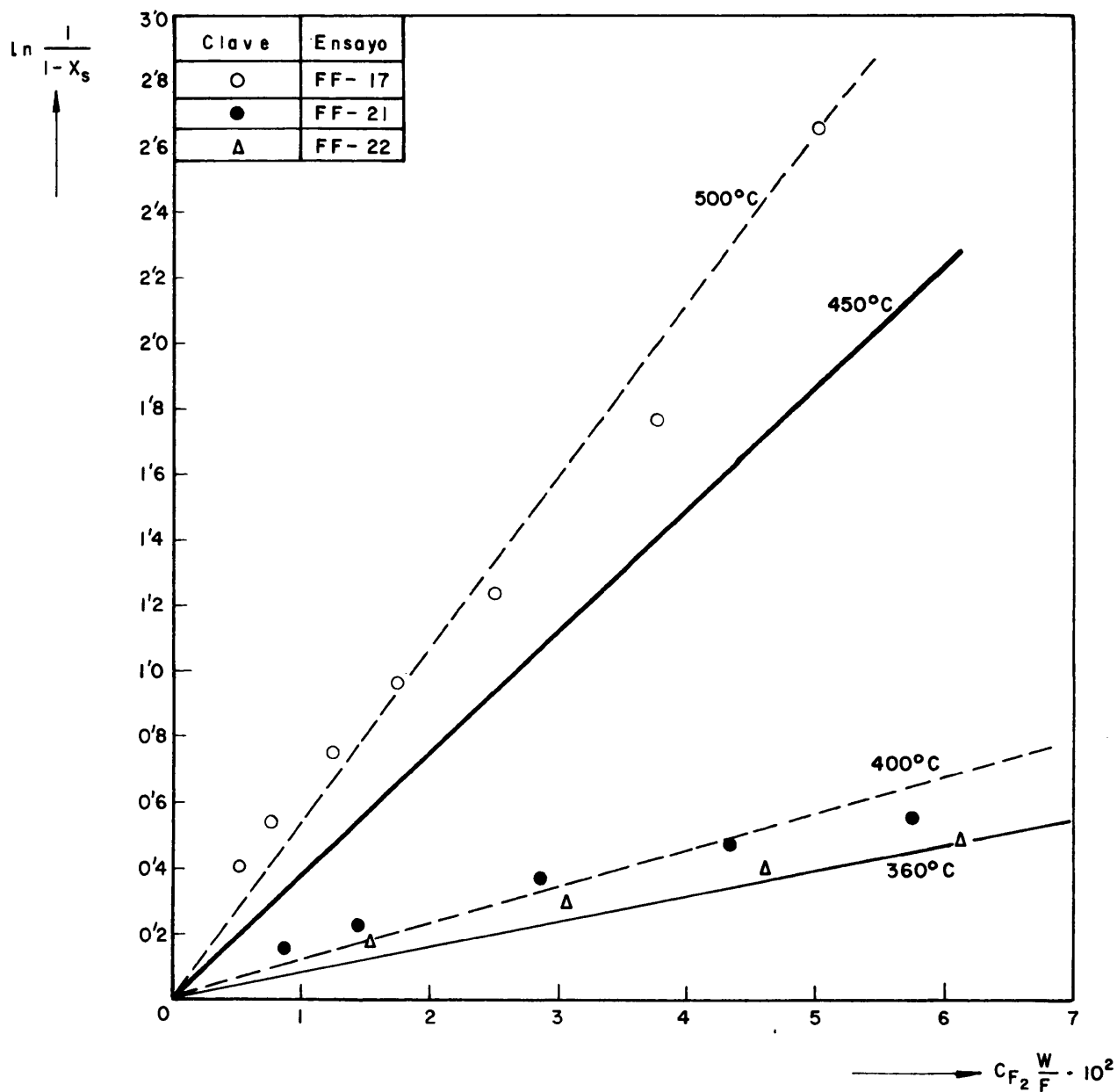


FIG. 62.- ENSAYOS A DIVERSAS TEMPERATURAS.  
 APLICACION DEL METODO INTEGRAL

## 6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.

### 6.1. RESUMEN.

En la fluoración del tetrafluoruro de uranio a  $UF_6$  se presentan los problemas de la formación de fluoruros intermedios por recombinación del  $UF_6$  con el  $UF_4$  y de la posible sinterización del  $UF_4$ , por lo que el lecho fluidizado ofrece ventajas evidentes por no haber en él elevaciones locales de temperatura y poderse controlar fácilmente esta variable.

En la reacción del flúor con  $UF_4$ , las partículas de éste disminuyen progresivamente de tamaño hasta su total desaparición, por lo que el lecho fluidizado discontinuo que sólo tuviera partículas de  $UF_4$  no tendría una fluidización uniforme a lo largo de su conversión, produciéndose elutriación del sólido o fluidizaciones muy defectuosas cuando el tamaño llegase a ser muy pequeño. Por lo tanto, se precisa de otro sólido inerte al flúor que se halle mezclado con el  $UF_4$ . Con ello se obtienen, además, otras ventajas, ya que se facilita la disipación de calor del lecho y, en el caso concreto de la aplicación del reactor de lecho fluidizado discontinuo a la obtención de datos cinéticos, es muy útil, ya que permite seguir el proceso mediante la relación  $UF_4$ /Inerte.

Por ello se han estudiado las propiedades fluidodinámicas de los posibles inertes para obtener los criterios necesarios para realizar las mezclas  $UF_4$ -inerte, de forma que se puedan predecir sus propiedades a partir de la granulometría de los productos utilizados.

Los compuestos inertes estudiados han sido  $CaF_2$ , el eutéctico  $CaF_2 - MgF_2$  (48 % de éste último) y corindón ( $\alpha - Al_2O_3$ ). Para el trabajo experimental se prepararon mediante tamizado, fracciones

de intervalos estrechos de tamaños y mezclas binarias y ternarias de las mismas. El tamaño de las partículas varió entre 60 y 1.000 micras.

A partir de los datos experimentales obtenidos, las velocidades mínimas de fluidización y los tamaños medios de partícula se pueden correlacionar por las ecuaciones:

$$\text{CaF}_2 \quad V_{mf} = 87.5 \cdot D_p^{1.82}$$

$$\text{Eutéctico} \quad V_{mf} = 92.4 \cdot D_p^{1.77}$$

$$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \quad V_{mf} = 114.4 \cdot D_p^{1.69}$$

que junto con la ya conocida para el  $\text{UO}_3$  permiten obtener, teniendo en cuenta las densidades de las partículas, asimismo deducidas a lo largo de este trabajo, las ecuaciones siguientes:

$$V_{mf} = 34 \cdot \rho_s^{0.87} \cdot D_p^{1.76}$$

o bien:

$$V'_{mf} = 0.0107 \frac{D_p^{1.76} \cdot (\rho'_s - \rho'_F)^{0.87}}{\rho_F^{0.06} \cdot \mu^{0.88}}$$

Las velocidades reducidas del corindón o del eutéctico, cuando éstos están constituidos por intervalos amplios de tamaño, pueden determinarse con la ayuda de la expresión:

$$V_R = 1.5 \exp 18 \sigma^{-1.4}$$

Cuando el sólido tiene un intervalo estrecho de tamaño, la velocidad reducida aumenta a medida que disminuye el tamaño de partícula.

También se estudiaron las densidades de los lechos en estado "aflojado" y "empaquetado" y la resistencia a la abrasión de la fluorita y del corindón.

Para conocer las características granulométricas que debe satisfacer el inerte para ser mezclado con  $\text{UF}_4$  o con  $\text{UO}_3$  de análo-

gas propiedades, se prepararon diversas mezclas de ambos componentes con granulometría bien definida, estudiándose las velocidades mínimas de fluidización y de completa fluidización. Para ambas se han obtenido correlaciones semejantes:

$$(V_{mf})_M = V_{mf1} \cdot x + V_{mf2} (1-x)$$

$$(V_{mcf})_M = V_{mcf1} \cdot x + V_{mcf2} (1-x)$$

Al fluidizar estas mezclas se observó que, aún con los sólidos en total movimiento en el lecho, se producía en la parte inferior una segregación de las partículas más pesadas ( $UO_3$ ).

La comprensión y resolución de la segregación en el presente caso es importante, ya que, si se separa preferentemente el  $UF_4$  en la parte inferior del lecho, se tendría el peligro de sinterización, de obstrucción de la placa, etc. Además, cuando el reactor se utiliza para la obtención de datos cinéticos extrayendo muestras del sólido, si el reactor no es totalmente homogéneo se falsearían los resultados.

El estudio de la segregación permitió comprobar que la cantidad del  $UO_3$  segregado era función de la velocidad de paso del gas. Partiendo de un lecho homogeneizado, al alcanzarse la velocidad mínima de fluidización, parte del lecho se pone en movimiento y comienza la segregación, que se hace máxima a velocidades intermedias entre  $V_{mf}$  y  $V_{mcf}$ . A partir de este punto la segregación disminuye progresivamente al aumentar la velocidad del gas. En los distintos ensayos se tomó como referencia la altura ( $H_g$ ) de producto segregado en el punto de velocidad mínima de completa fluidización ( $V_{mcf}$ ), perfectamente visible por la diferente coloración de las partículas.

Primeramente se estudió el efecto de la placa difusora con dos tipos de placas: porosa y de campanas. Esta última crea una mayor turbulencia en la base del lecho ya que las campanas ocupan un

40 % de la superficie de paso del gas en esa zona por lo que su velocidad es mayor y, por tanto, se mejora el efecto de mezcla.

Asimismo, se estudiaron la influencia de la forma, densidad y tamaño de las partículas, para dos inertes eutéctico y corindón, y el efecto de la composición de la mezcla.

Tomando como parámetro de la segregación el volumen de  $\text{UO}_3$  segregado por unidad de peso cargado, el estudio de los resultados experimentales llevó a la siguiente correlación:

$$\frac{SH_s}{Q} = w^{0.55} \left( 5.81 - 8.37 \log \frac{m_1}{m_{\text{UO}_3}} \right)$$

La fluoración de  $\text{UF}_4$  ha sido estudiada por diversos autores en termobalanza a 220-350°C; por encima la reacción es tan rápida que no se puede seguir con tal procedimiento. En planta piloto se han realizado estudios, pero sólo para conocer las condiciones que proporcionasen una buena conversión del gas. Los resultados obtenidos con termobalanza son difícilmente extrapolables a un reactor de producción, entre otras causas porque el margen de temperaturas aconsejable es de 350-550°C, ya que, por debajo de 350°C la reacción es lenta y se forman fluoruros intermedios y por encima de 550°C, además de no obtenerse mayores conversiones, aumenta muy marcadamente la corrosión del monel.

Para los ensayos cinéticos se construyó un reactor de monel que en la zona de reacción tenía un diámetro interno de 64 mm. y se montó un panel de control con los instrumentos necesarios.

Al estudiar la reacción en lecho fluidizado, ocurre que la concentración del gas varía, en un momento dado, a lo largo del reactor. Asimismo, durante la reacción el peso del sólido activo disminuye y, por lo tanto, la conversión del flúor a la salida del reactor disminuye progresivamente.



Por esto no se puede emplear el modelo habitual de reacción de una partícula con concentración constante de gas reactivo y se tienen que aplicar criterios nuevos semejantes a los aplicados a reactores catalíticos.

En el reactor, en un momento dado se cumple que :

$$\frac{W}{F} = \int_0^{x_s} \frac{dX}{r}$$

donde  $r$  es la velocidad de reacción en cada punto del reactor y es función, en principio, del tamaño de partícula y de la concentración de flúor. Esta función se conoce a partir de las curvas experimentales de conversión del flúor a la salida del reactor frente a la relación  $W/F$ . Dichas curvas se trazan conociendo el peso de  $UF_4$  presente a lo largo del tiempo, lo cual se determina mediante análisis de muestras del lecho sacadas periódicamente. Así, cada experimento cinético proporciona una curva "conversión frente a  $W/F$ ".

Para conocer la dependencia de la velocidad de reacción con las diferentes variables del proceso, se comenzó investigando la influencia de la difusión a través de la capa límite para lo cual se realizaron ensayos a velocidades de 12, 15, 18 y 21 cm/seg con la concentración del gas, temperatura y relación  $W_0/F$  constantes en todos ellos. No se han experimentado velocidades mayores porque no son útiles en los reactores de producción (requieren un consumo de flúor elevado) y además podría haber elutriación de los finos producidos, si bien se ha probado la capacidad retentiva de dichos finos por el inerte.

La influencia del porcentaje del inerte que se mezcla con el  $UF_4$  fué investigada en ensayos con contenidos en  $Al_2O_3$  del 30,50 y 70 %.

La forma práctica de encontrar si la difusión a través de la partícula ejerce influencia en la reacción es estudiar, con idénti-

cas condiciones de trabajo, dos granulometrías de sólido diferentes. Si esto ocurre hay que introducir, en el método integral, el parámetro de la eficacia de la difusión en los poros o una función del grado de conversión de la partícula. En el método diferencial, no se podría representar la velocidad de reacción frente a la concentración, sin tener en cuenta la conversión del sólido, para que los resultados fueran concordantes con el método integral.

Así, pues, esta variable ha sido estudiada en ensayos con tamaños de partícula de 250/185, 185/104 y 104/80 micras.

Para conocer la variación del tamaño de partícula a lo largo de la reacción se partió de una fracción de tamaño de 250/185 micras, congelándose la reacción al cabo de un cierto tiempo y realizando análisis de tamizado de la fracción residual.

La influencia de la concentración de flúor ha sido investigada a 450°C, con concentraciones del gas de 8,6, 11,4, 17,2 y 22,9 % en volumen. En general, la reacción es muy rápida y se alcanza fácilmente una conversión total para el flúor; es más, con una concentración superior al 20 % la conversión es total durante casi todo el intervalo de la reacción y únicamente empieza a decrecer la conversión del flúor cuando la relación W/F se hace menor de 25 gr. UF<sub>4</sub> x hr/mol F<sub>2</sub>.

Para determinar el orden de la reacción respecto al flúor se analizaron los datos según los métodos diferencial e integral, presuponiendo la reacción de primer orden y flujo de pistón:

$$\frac{W}{F} = \int_0^{X_s} \frac{dX}{K C_{F_2}} = \frac{1}{K C_{F_2_0}} \ln \frac{1}{1 - X_s}$$

y comprobándose la linealidad entre  $(\ln 1/1 - X_s)$  y  $(C_{F_2_0} \frac{W}{F})$

El efecto de la temperatura fué estudiado manteniendo constantes la concentración del flúor a la entrada, el porcentaje de inerte y la granulometría de los sólidos. El intervalo estudiado fué de 360 a 550°C, observándose que la influencia de esta varia-

ble ejerce un efecto análogo al de la concentración del flúor, de forma que para 450-550°C se alcanza la conversión máxima del flúor con un pequeño peso de tetrafluoruro de uranio en el lecho.

Las constantes de velocidad de reacción a 360, 400, 450 y 500°C han resultado ser 7,9, 11,4, 37 y 54 litros fluido/hr. gr.  $UF_4$ , respectivamente.

## 6.2. CONCLUSIONES.

El presente estudio permite establecer las siguientes conclusiones:

- 1.- Conociendo la granulometría, esto es, diámetro medio y desviación típica, y la densidad de cualquier sólido, se puede calcular directamente la velocidad mínima de fluidización y la velocidad reducida:

$$V_{mf} = 34 \cdot \rho_s^{0'87} \cdot D_p^{1'76}$$

$$V'_{mf} = 0'0107 \frac{D_p^{1'76} \cdot (\rho'_s - \rho'_F)^{0'87}}{\rho_F^{0'06} \mu^{0'88}}$$

$$V_R = 1'5 \exp 18 \sigma^{-1'4}$$

lo cual permite conocer la velocidad mínima de completa fluidización.

- 2.- En una mezcla de dos sólidos ( $UF_4$ -Inerte) basta con conocer su granulometría, densidad y porcentaje en que se encuentran mezclados, para determinar directamente las velocidades mínimas de fluidización y de completa fluidización de dicha mezcla, con un error medio del 11,3 %, mediante las ecuaciones:

$$(V_{mf})_{mezcla} = V_{mf1} \cdot x + V_{mf2} (1-x)$$

$$(V_{mcf})_{mezcla} = V_{mcf1} \cdot x + V_{mcf2} (1-x)$$

Asimismo, conociendo el tamaño de  $UF_4$  y prefijando la veloci-

dad lineal a que se desea fluidice la mezcla, se determina fácilmente el tamaño que habrá de tener el inerte a mezclar.

- 3.- De los inertes estudiados para ser mezclados con el  $\text{UF}_4$  en la producción del  $\text{UF}_6$ , se ha encontrado que el más conveniente es el  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  por la pureza y granulometría en que se presenta y porque es resistente a la abrasión al ser fluidizado a las temperaturas de obtención del  $\text{UF}_6$  ( $450^\circ\text{C}$ ), además de no ser atacado por el flúor.
- 4.- Al fluidizar una mezcla de dos sólidos de diferente densidad aparece una segregación de los más densos aún con todo el sólido en movimiento. Dicha segregación es función de la velocidad de paso del gas. Tomando como referencia la altura segregada en el punto de velocidad mínima de completa fluidización, la cuantía de dicha segregación, cuando se utiliza una placa porosa como difusora del gas, viene afectada por la densidad y tamaño de los sólidos, así como del porcentaje en la mezcla del más denso, mientras que la forma de las partículas tiene poca influencia.
- 5.- Cuando se utiliza una placa difusora del tipo de campanas de borboteo, la segregación desaparece, en su mayor parte, debido a la sección que ocupan dichas campanas que hace que al nivel de la placa la velocidad del gas sea mayor, y por la forma peculiar de salida del gas que aumenta la turbulencia y mejora el efecto de mezcla. Esto, unido con la poca pérdida de carga que da al ser atravesada por la corriente gaseosa, la hace muy idónea para ser utilizada en el reactor de fluoración.
- 6.- En la realización de mezclas de dos sólidos para ser fluidizadas, no es buen criterio el pretender conseguir velocidades mínimas de completa fluidización bajas (con el consiguiente ahorro del gas reactivo, flúor). Lo anterior se puede conse-

guir utilizando un tamaño pequeño del material inerte, pero ésto conduciría a una segregación abundante. Es, por tanto, más deseable conseguir un lecho homogéneo para lo cual se requiere utilizar un tamaño de inerte mayor que el del  $UF_4$ . Así, pues, la segregación se hace nula, para cualquier porcentaje de  $UO_3$ , de idénticas propiedades al  $UF_4$ , cuando la relación de masas del inerte al  $UO_3$  es 4,9, lo cual, en el caso concreto del  $Al_2O_3 - UO_3$ , se cumple cuando la relación de diámetros es 2,1.

- 7.- Un reactor de lecho fluidizado que funcione por cargas del sólido puede utilizarse para conocer la cinética de una reacción en que el sólido desaparece paulatinamente, introduciendo un material inerte cuya masa permanezca constante a lo largo de la reacción y tomando periódicamente muestras del lecho, seguidas de sus análisis químicos. Esto permite determinar en cada ensayo la curva: conversión del gas al atravesar un peso dado de sólido reactivo frente a la relación peso de sólido presente/caudal de gas reactivo alimentado, utilizada como base para los cálculos cinéticos.
- 8.- Con una mezcla adecuada de  $UF_4$  y  $Al_2O_3$ , el reactor de lecho fluidizado permite obtener elevadas conversiones para el flúor y una transformación completa del  $UF_4$ .
- 9.- Con los tamaños de partícula empleados, la difusión a través de la capa límite del gas no tiene importancia a velocidades lineales iguales o superiores a 18 cm/seg. A velocidades menores la influencia es, asimismo, muy pequeña.
- 10.- El porcentaje o la cantidad de inerte cargado no influyen en la cinética del proceso, siéndolo únicamente el peso de sólido activo en el lecho: Sin embargo, el aumento del porcentaje

del inerte en el lecho mejora la disipación del calor y, en consecuencia, permite un mejor control de la temperatura a lo largo de la reacción. Asimismo, la adición del inerte mejora las condiciones de flujo del gas aproximándolo más al concepto ideal del flujo de pistón y permite retener los "finos" de  $UF_4$  producidos.

Por el contrario, el inerte, al ocupar un cierto espacio, para un volumen de reactor dado, puede disminuir la eficacia en la conversión del flúor, al permitir menos cantidad de  $UF_4$ , si bien, en las condiciones estudiadas, se requiere relativamente poca cantidad de este sólido para alcanzar una conversión total del flúor.

11.- El tamaño de partícula no tiene ninguna influencia en la velocidad de reacción dentro de los tamaños utilizados. De los ensayos realizados puede deducirse que la reacción ocurre no sólo en la superficie, sino también en los poros, de forma que éstos se van agrandando a medida que transcurre la reacción hasta romperse las partículas. Este modelo de evolución del tamaño de  $UF_4$  en su reacción con el flúor se ha comprobado mediante el tamizado del sólido resultante al ser congelada la reacción al cabo de ciertos intervalos de reacción.

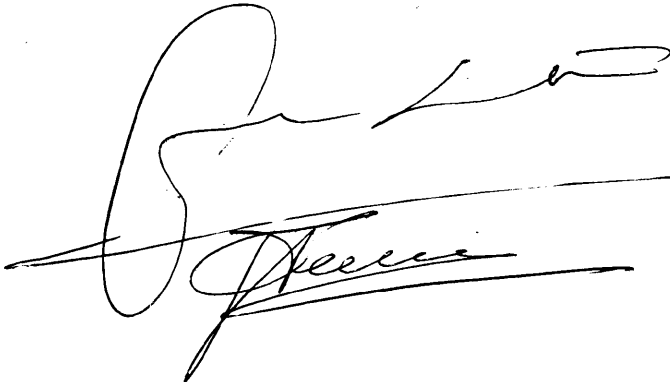
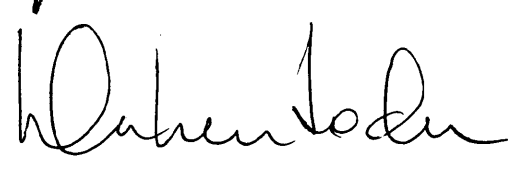

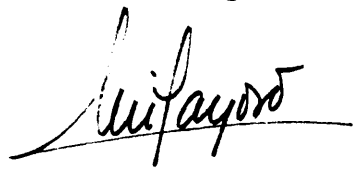
12.- La velocidad de reacción es de primer orden respecto al flúor. En general y aún a bajas concentraciones del flúor, la reacción es muy rápida. A  $450^{\circ}C$  y 22 % de flúor la reacción transcurre en su mayor parte con conversión total del flúor. A medida que aumenta la concentración del gas es más difícil mantener el nivel térmico del lecho.

A  $450^{\circ}C$ , la velocidad de reacción puede representarse por la ecuación:

$$r = 37,3 \cdot C_{F_2}$$

- 13.- La temperatura de reacción ejerce un efecto notable en el intervalo estudiado: 360-550°C. Como temperatura óptima se recomienda el intervalo 450-500°C. A esta temperatura también reaccionan, para dar  $UF_6$ , los demás compuestos de uranio contenidos en el  $UF_4$  ( $UO_2$  y  $UO_2F_2$ ). No se ha detectado, a ninguna temperatura, la formación de fluoruros intermedios.
- 14.- De la experiencia adquirida puede también concluirse que el paso de un reactor continuo es inmediato. Unicamente, para mantener el nivel de producción, será necesario refrigerar el reactor. La refrigeración externa con aire ha proporcionado, a este fin, buen resultado. Asimismo, es conveniente también el precalentamiento de los gases.

Reunido el Tribunal que suscribe en el día de  
la fecha, acordó calificar la presente Tesis Doctoral  
con la censura de Sobresaliente cum laude  
Madrid, 17 de julio de 1969.

Correll

## 7. NOMENCLATURA.

=====

A	Reactante gaseoso.
B	Reactante sólido.
C	Producto gaseoso.
a, b	Factores de proporcionalidad en la ecuación general de la segregación (expresión 71).
C <sub>i</sub>	Factor de proporcionalidad en la ecuación simplificada de la V <sub>mf</sub> (expresiones 52-55).
C <sub>A</sub>	Concentración de gas reaccionante A en un punto cualquiera del reactor, moles A/litro fluido.
C <sub>F2</sub>	Idem, para el flúor, moles flúor/litro fluido (tª del reactor).
C <sub>A0</sub>	Idem, en el gas alimentado al reactor, moles/litro.
C <sub>F20</sub>	Idem, para el flúor, moles/litro.
D	Diámetro del reactor de lecho fluidizado, cm.
D <sub>p</sub>	Tamaño medio de las partículas definido por un análisis de tamizado, mm.
D <sub>p</sub> '	Idem, m.
D <sub>I</sub> , D <sub>UO<sub>3</sub></sub>	Idem, de inerte y de trióxido de uranio, mm.
D <sub>0</sub> , D <sub>t</sub>	Idem, de tetrafluoruro de uranio, inicial y al cabo de un tiempo t, mm.
dp <sub>i</sub>	Media geométrica de la luz de malla de dos tamices consecutivos, micras.
dp <sub>n</sub>	Apertura de la malla de un tamiz, micras.
dp <sub>n+1</sub>	Idem, del tamaño siguiente de la serie, micras.
F	Flujo de gas reactivo, moles A/hr.
H	Altura de sólido en un lecho fluidizado, cm.
H <sub>s</sub>	Altura segregada en el punto de velocidad mínima de completa fluidización, cm.
J	Factor, dependiente del peso de las partículas de inerte y trióxido de uranio, en la segregación de estas últimas.



K	Factor de proporcionalidad en la ecuación de la velocidad mínima de fluidización (expresiones 52 y 53).
K	Constante de velocidad de reacción (en el caso de una reacción de primer orden sus unidades son: litro fluído/hora. gr sólido activo).
$K_v$	Idem, definido por unidad de volumen de sólido activo (litro/hr x $\text{cm}^3$ ).
$K_s$	Idem, por unidad de superficie del sólido (litro/hr x $\text{m}^2$ ).
$K_g$	Coefficiente de transferencia de materia (litro/hr x $\text{m}^2$ )
k	Constante relativa de velocidad de reacción, $\text{min}^{-1}$ .
$k_1$	Constante de velocidad de reacción, gr/minuto . $\text{cm}^2$ .
$k_2$	Idem, para la ecuación 35, $\text{min}^{-1}$ .
L	Altura del producto en un lecho de relleno, cm.
M	Peso de producto en un lecho de relleno (gr).
m	Peso de tetrafluoruro de uranio existente en un ensayo de termobalanza en un momento dado, gr. (apartado 1).
$m_0$	Idem, inicial, gr. (apartado 1).
$m_I, m_{\text{UO}_3}$	Peso de una partícula de inerte y de trióxido de uranio, gr.
$m_0, m_t$	Idem, de tetrafluoruro de uranio, inicial y al cabo de un tiempo t, gr.
n	Orden de la reacción.
$n_A$	Número de moles del gas, moles.
$P_A$	Presión parcial del gas reactivo, atm.
$\Delta p$	Pérdida de carga del gas a atravesar el lecho a una velocidad lineal determinada ( $\text{gr}/\text{cm}^2$ ).
Q	Peso de una mezcla de dos productos cargada en el lecho (Kg).
R	Constante general de los gases perfectos, 0,082 atm. litro/ $^{\circ}\text{K}.$ mol-gramo.
$R_e$	Número de Reynolds, adimensional.
$R'_1, R'_2, R'_3$	Resistencia teórica a un proceso determinado, en las unidades correspondientes.

$r$	Velocidad de reacción, moles de gas reaccionado/ hr.gr. de sólido reaccionante presente en el reactor.
$r'$	Idem, moles de gas reaccionados/hr.
$r$	Tamaño o radio medio de una partícula de $UF_4$ en un momento dado, mm (apartado 1).
$r_0$	Idem, inicial, mm. (apartado 1).
$S^*$	Superficie expuesta al gas, de una partícula, $m^2$ .
$S_{in}$	Superficie interna de una partícula porosa, $m^2$ .
$S_{ex}$	Superficie externa de la partícula, $m^2$ .
$S$	Sección transversal de lecho ( $cm^2$ ).
$T$	Temperatura absoluta, K.
$t$	Tiempo, min.
$V_{mf}$	Velocidad del gas en el punto de velocidad mínima de fluidización, cm/seg.
$V'_{mf}$	Idem, m/seg.
$V_{mcf}$	Velocidad del gas en el punto de velocidad mínima de completa fluidización, cm/seg.
$V_R$	Velocidad reducida (relación entre la velocidad mínima de completa fluidización y la mínima de fluidización), adimensional.
$W$	Peso de tetrafluoruro presente en un lecho fluidizado en un momento dado, gr.
$W_0$	Idem, inicial, gr.
$w$	Porcentaje de $UO_3$ en la mezcla, (apartado 4), %.
$x$	Fracción, en peso, del inerte en la mezcla (apartado 4).
$x_i$	Porcentaje, en peso, de producto retenido entre dos tamices consecutivos, %.
$X_0$	Conversión del gas reactivo (adimensional) a la entrada del reactor, moles de gas reaccionados/moles de gas alimentados.
$X_s$	Idem, a la salida, moles de gas reaccionados/moles de gas alimentados.
$Y$	Porcentaje de $UO_3$ segregado referido al $UO_3$ cargado, %.

$\gamma$	Grado de conversión del sólido.
$Z$	Fracción, en peso, de sólido no convertido, referido al peso inicial.
$\alpha, \beta$	Exponentes en la ecuación de la velocidad mínima de fluidización (expresión 52), adimensionales.
$\delta$	Relación entre los tiempos necesarios para alcanzar una conversión dada en un reactor real y en otro en el que la mezcla del gas fuese total.
$\varepsilon$	Porosidad del lecho de sólidos (capítulo 4), adimensional.
$\varepsilon$	Factor de eficacia en los poros (capítulo 5), presión media del gas en el poro/presión parcial máxima si no hay difusión en él (adimensional).
$\theta$	Tiempo.
$\mu$	Viscosidad del gas fluidizante, Kg/m. seg.
$\rho$	Densidad de una partícula, gr/cm <sup>3</sup> .
$\rho_s$	Densidad "fluidodinámica" de las partículas del sólido, gr/cm <sup>3</sup> .
$\rho'_s$	Idem, Kg/m <sup>3</sup> .
$\rho_I, \rho_{UO_3}$	Idem, de inerte y del trióxido de uranio, gr/cm <sup>3</sup> .
$\rho'_F$	Densidad del gas fluidizante, Kg/m <sup>3</sup> .
$\rho'_{UO_3}$	Densidad aparente de un lecho fluidizado de UO <sub>3</sub> en el punto de velocidad mínima de completa fluidización, Kg/cm <sup>3</sup> .
$\rho''_{UO_3}$	Idem, gr/cm <sup>3</sup> .
$\sigma$	Desviación típica de una distribución granulométrica, mm.

## 8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. Ruff. O y Heinzelmann. A., Z. Anorg. Chem. 72, pag 63-84.
2. De Witt. R. "Uranium Hexafluoride : A survey of the phisicochemical properties". Goodyear Atomic Corporation. Ohio, USA, GAT-280.
3. Harrington. C.D. y Ruehle. A.E. "Uranium production technology". D. Van Nostrad Co. Inc. Princenton N.J. 1959.
4. Hyman. H.H., Vogel. R.C., Katz. J.J., "Progress in Nuclear Energy. Series III". Vol. 1.
5. Mecham W.J., Liimatainen R.C., Kessie R.K., Chem. Eng. Progress, 53, 72F a 77F (1957).
6. Rand M.H. y Kubaschewski O. "The thermochemical properties of uranium Compounds". Oliver and Boyd Ltd. London 1963.
7. Vance J.E. y Warner J.C. (Eds). "Uranium Technology". National Nuclear Energy Series. Div. III. Vol 2A. USAEC, 1951, pag 125-149.
8. Vandenbussche G., "Etude cinetique de la fluoration par le fluor de quelques composes de l'Uranium et du Plutonium". CEA-R-2859, 1966.
9. Iwasaki M. "Kinetics studies of the fluorination of uranium oxides by fluorine". I y II. Journ. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 26. p. 1853, Nov. 1964.
10. Iwasaki M. "Kinetics of the fluorination of  $UO_2$  pellets by fluorine". Journ. of Nucl. Materials. Vol. 5. n° 2. pag 216. 1968.
11. Rampy G.A. "The reaction of uranium dioxide with Uranium hexafluoride". USAEC Report GAT-265. Junio 1959.
12. Bruce F.R., Fletcher J.M., Hyman H.H. "Progress in Nuclear Chemistry". Series III. Vol. 2. p. 137. 1958.
13. G.A. Rampy., USAEC Report GAT-L-366. 1957.
14. Takehiko Yasuno. "Kinetics studies of fluorination of UC by fluorine". J. Nuclear Science and Technology Vol. 2. n° 11. pag. 432-7. Noviembre 1965.
15. Buorgeois M.-B.I.S.T. 66. pag. 65-72. Nov. 1962.
16. Centre d'études de l'Energie Nucleaire (Belgica). "Reprocessing of irradiated fuels". Quartely Report N° 21. Junio 1965. EURAEC-1536.
17. Ferris. L.M. y Gabbard E.F. "Kinetics of the thermal decomposition of  $F_2UO_2$ ". ORNL-2401. Febrero 1958.

18. Vandebussche G. "Etude cinétique de la fluoration par le fluor de quelques composés de l'uranium et du plutonium". Cap II. Influence de la concentration en fluor. CEA-R-2859. pag 27. (1966).
19. Vandebussche G. "Etude cinétique de la fluoration par le fluor de quelques composés de l'uranium et du plutonium". Cap III. Influence de la granulométrie. CEA-R-2859, pag 55. (1966).
20. Labaton V.Y. "A kinetic study of the fluorination of  $UF_4$  by  $F_2$ ". UKAEA, RDB (cap). R-8120, 1955.
21. Nguyen Hoang Nghi. "Contribution a l'etude des fluorures intermediaires d'uranium". CEA-1976. 1961.
22. Nikolaev N.S., Shishkov Yu. D. Proc. Acad. Sci. URSS, Sec (traducción inglesa) 143, 1/6, 168-70. 1960.
23. Katz J.J. y Rabinowitch E. "The chemistry of Uranium". National Nuclear Energy Series, Div. VIII. Vol. 5. McGraw Hill Book Co. New York 1951. pag 349-449.
24. Labaton V.Y. y Johnson K.D. "Kinetics studies of the fluorination of  $UF_4$  by fluorine". Journ. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 10, pag. 74 y sig. 1959.
25. Agron P., Grenall A., Kunin R. y Weller S. USAEC Report. MDDC-1588 y AECD-1878. 1948.
26. Jost W. "Diffusion in solids, liquids and gases". Academic Press Inc. New York 1952.
27. De Marco R.E., Deuwane C. y Abbott R.C. Report CEA. NLCO-675.
28. Wiggin Nickel Alloys. "Fluorine and fluorine compounds. Corrosion problems". Report cedido por Macmor Aceros S.A. 1969.
29. Vogel G.J. y colab. "Fluidized-bed in producing  $UF_6$  from ore concentrates". Ind. Eng. Chem. vol 50 nº 12. pag. 1744. Dic. 1958.
30. Jarry R.L., Hariharan A.V., Maney. G. "Laboratory investigations in support of fluid-bed fluoride volatility process. The fluid bed fluorination of  $U_3O_8$ ". ANL-6763. Oct. 1963.
31. Scott C.D., Adams J.B., Bresee J.C. "Fluorox process, production of  $UF_6$  in a fluidized-bed reactor". ORNL-2797, oct. 1960.
32. Level A. "Pierrelate. Les usines chimiques. Preparation de l' $UF_6$ ". Energie Nucleaire vol.6. nº 4. 1964.
33. Smiley S.H., Brater D.C. Conf. Ginebra 15/P/525.
34. Reactor fuel processing. "Production of refined  $UF_6$  from ore concentrates". Allied Chemicals General Division. p. 58. Julio 1961.
35. Cronan C.S. "Fluorination of  $UO_3$  to  $UF_6$  in three step process". Chem. Eng. Marzo 23. pag. 140. vol. 68-1. 1959.

36. Smiley S.H. "A small scale  $UF_6$  plant". Union Carbide Nuclear Company. TID-6635.
37. Smiley S.H. y Brater D.C. "Current methods for producing  $UO_3$ ,  $UF_4$  and  $UF_6$ ". Mallinkrodt Chemical Works 1956. TID-5295.
38. Vogel G.J. y Mechan W.J. "Fluid-bed conversion of  $UF_4$  to  $UF_6$ ". ANL-6054. Octubre 1959.
39. Whitaker G.C. "The manufacture of  $UF_6$ , operating manual". A-4003. 1946.
40. Deptula A. "Preparation of uranium hexafluoride by fluorination of  $UF_4$ ". Nucleonika, 10. pag 455. 1965.
41. Anastasia L.J. y Mechan W.J. "Oxide-fluorination of  $UO_2$  pellets in a fluidized bed". Ind. Eng. Chem. Process Design Develop. 4, 338-344. 1965.
42. Brater D.C. y colab. " $UF_6$  manufacture. Feed plant preliminary operating manual". KDD-207, K-1131, 1950.
43. Smiley S.H., Brater D.C. y colab. "Quantitative recovery of  $UF_6$  from a process gas stream". Ind. Eng. Chem. Vol. 51, nº 2. pag. 191. Febrero 1959.
44. Gabbard J.L., Bernstein S., Amis E.S. "Oak Ridge gaseous Diffusion Plant". K-271. Sept. 1948.
45. Gabbard J.L. y colab. "Oak Ridge gaseous Diffusion Plant". K-220. Agosto 1948.
46. Cathers G.I., Bennett M.R. y Jolley R.L., Ind. Eng. Chem. 50, 1709. 1958.
47. Massoth F.E. y Hensel W.E. "Kinetics of  $UF_6$  with FNa power, pellets and crushed pellets". GAT-230. Abril 1958.
48. Jonhson C.E. y Fischer J. "Kinetics of the reaction of  $SF_4$  with  $UO_3$  and  $UO_2F_2$ ". J. Phys. Chem 65, p. 1849. 1961.
49. Centre d'Etudes de l'Energie Nucleaire (Belgica). "Fluorination of  $UO_2$  to  $UF_6$  with  $ClF_3$ ". EURAEC-1536.(R-2357). Junio 1965.
50. Peoples L.C. "Oxide fluorination tower". GAT-252. Agosto 1959.
51. Sandus O. "A laboratory investigation of the fluorination of crude  $UF_4$ ". ANL-5811.
52. Bresee J.C., Larson R.R. "Continuous Cold trap for fluoride volatility processing of uranium". Ind. Eng. Chem. Vol. 49. nº 9. pag. 1349-54. Sept. 1957.
53. Young R.M., Raymond M.J.M. Billingham Division. Imperial Chemical Industries Ltd. BR-604. Mayo 1945.
54. Nord M. Chem. Eng. 58. nº 9. 157-66. 1951.
55. Thompson W.J. "Engineering Developments in the gaseous diffusion process". Oak Ridge. Tenn. NNES-II-16. 1949.

56. Vogel G.J. y colab. ANL-6900. Semiannual report Enero-Junio 1964. pag. 166.
57. Ciborowski J. y Wronski S. "Condensation of sublimable materials in a fluidized bed". Chem. Eng. Scienc. Junio 1962. pag. 481.
58. Levenspiel O. "Chemical Reaction Engineering". John Wiley Inc. Cap. 12 pag. 349. New York 1962.
59. Matz G. "Sublimación en lecho fluidizado, un nuevo proceso de separación". Chem. Ing. Tech. Mayo 1958. pag. 319.
60. Milford R.P. "Engineering design of Oak Ridge fluoride volatility process". Ind. Eng. Chem. vol. 50. n.º. 2. pag. 187. Febrero 1958.
61. Dietrich W.C., Rowan J.H. Union Carbide Nuclear Company Y-1179. Julio 1957.
62. Littlefield C.C. Oak Ridge gaseous diffusion plant. "Recovery of  $UF_6$  from feed plant vent gases". K-1367.
63. Golliher W.R. Paducah Gaseous diffusion plant. "Recovery of  $UF_6$  from vent gases". KY-197, Diciembre 1956.
64. Forkos J.F. Oak Ridge Gaseous diffusion plant. A-3604 Suppl-2. Oct. 1945.
65. Smiley y colab. " $UF_6$  manufacture development-Conversion of  $UO_2$  to  $UF_6$  process design". Report K-528, 1958.
66. Huber A.P., Dykstra J. y Thompson. "Multi-ton Production of fluorine for manufacture of  $UF_6$ ". Conf. Ginebra P/524. pag. 172-180.
67. Jacobson J., Henderson W.K. y Fleming T.P. "Multiple cell fluorine plant, design and operation". Ind. Eng. Chem. Vol. 47. n.º 5. Mayo 1955.
68. "Producción de flúor en Estados Unidos". The chemical Age. Agosto 1946.
69. Gall J.F. y Miller H.C. "Preparación en pequeña escala y manejo del flúor". Pennsylvania Salt Manufacturing Co. Wyndmoor P.A.
70. Schumb W.C., Young R.C. y Radimier K.J. "Generación Electrolítica de flúor". Massachusetts Institute of Technology-Massachusetts. USA.
71. Simons J.H. "Fluorine Chemistry". Vol. 1. Academic Press Inc. New York 1950.
72. Mantell C.L. "Ingeniería Electroquímica". Ed. Reverté. Barcelona 1962.
73. Slessor. "Preparation, properties and technology of fluorine and organic fluoro compounds". McGraw Hill Co. New York 1951.
74. Level A. "Rôle du fluor dans la chimie de l'uranium". Energie Nucleaire vol. 4. n.º 4. Julio-Agosto 1962.

75. DyKstra J., Thompson B.H. "A 25 lb/hr fluorine plant". Ind. Eng. Chem. Vol. 50. nº 2. Febrero 1958. pag. 181.
76. Vavalides. "High capacity, long life fluorine cell". Ind. Eng. Chem. Vol. 50. nº 2. Febrero 1958. pag. 178.
77. Downing P.C., Benning A.F. "Celdas electrolíticas para la producción de flúor". F.J. Du Pont de Nemours and Co. Inc. Wilmington. USA.
78. Barbier M.J. "Techniques electrolitiques du fluor". Chimie and Genie Chimique. J-3690-1. Vol. 3. 1965.
79. Argonne National Laboratory. Chemical Engineering Division. Summary Report. Septiembre 1958. ANL-5924.
80. Union Carbide Nuclear Company. "Process developments in the manufacture of  $UF_6$ ". K-1437. Junio 1959.
81. Heremans R. y Schmets J. "Fluidized-bed conversion of  $UO_2$  fuel to  $UF_6$ ". BLG 287. Diciembre 1961.
82. Steindler M.J., Steidl D.V. "Separation of Uranium from Zirconium-Uranium fuel alloys". ANL-5959. pag. 22-46. 1958.
83. Anastasia L.G., Gabor J.D. y Mecham W.J. "Engineering development of fluid bed volatility process". Part. 3. "Fluid bed fluorination of  $UO_2$  pellets". ANL-6898. Agosto 1965.
84. Vogel R.C. Chemical Engineering Division Research Highlights. Mayo 1964. Abril 1965. ANL-7020.
85. Franz H.W. y Toye R.H. "Oxidation of  $UF_4$  in a moving-bed reactor". ORNL-2409. Dic. 1957.
86. Adams J.B., Ferris L.M. y Scott C.D. "Progress report on the fluoro process". CF-58-9-66. Enero 1958.
87. Bresee J.C. y colab. "The development of a fluidized bed reactor for the Fluorox Process". Enero-Octubre 1958. CF-58-11-30.
88. Cowles J.O. y Jansen G. "High Temperature oxidation of  $UF_4$  to  $UF_6$  in a fluidized bed reactor". MIT Practice School, KT-264, 1956.
89. Steindler M.J. y Steidl D.V. "Fluorination rates of  $UF_4$  by mixtures of fluorine and helium". ANL-5996 (Summary report) pag. 134 y sig. Marzo 1959.
90. Le Goff P. "Cinétique hétérogène des reactions des solides poreux". Chimie and Genie Chimique. J1210.1 - J1214.3.
91. Pritchard E.H. "Some physical and chemical properties of  $ClF_3$  and  $UF_6$ ". UKAEA. SRS-14. 1958.
92. Malatesta L. y Sesini R. "Propieta e preparazione dell'esafluoruro di uranio". Energia Nucleare Vol. 3, nº 4. Agosto 1956.



93. Kirshenbaum I. "Physical properties of uranium hexafluoride". SAM. Labs. A-753. Octubre 1943.
94. Ryss I.G. "The chemistry of fluorine and its inorganic compounds". AEC-tr-3927 (Pt-1) Moscu 1.956.
95. Wen C.Y. "Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models". Ind. Eng. Chem. Vol. 60 nº 90, pág. 40. Septiembre 1.968.
96. Lewis W.K. y colab. Am. Ind. Chem. Eng. Journal 5 pag. 419. 1959.
97. Lanneau K.P. Trans. Inst. Chem. Eng. (Londres) 38 pag. 125. 1960.
98. Orcutt J.C., Davison J.F. y Pigford R.L. "Reaction time distributions in fluidized catalytic reactors". Chem. Eng. Progress. Symp. Series 38. Vol. 58. pag. 1. 1962.
99. Winter O. "Gas Mixing in fluidized beds. Model experiments for scaling-up purposes". Chem. Eng. Prog. Symp. Series 67. Vol. 62. pag. 1. 1966.
100. Levenspiel O. "Chemical Reaction Engineering". John Wiley Inc. Cap. 9. Págs. 294-299. New York 1962.
101. Levenspiel O. "Chemical Reaction Engineering". John Wiley Inc. Cap. 14. pags. 438-472. New York 1962.
102. Latham R., Hamilton C. y Potter O.E. "Back mixing and chemical reaction in fluidized beds". Brit. Chem. Eng. Vol. 13. nº 5. pag. 666. Mayo 1968.
103. Topchieva K.V., Planovskaya I.P. "The effect of stream velocity and catalyst bed height on the degree of gas-phase mixing in a fluidized bed". (traducido del ruso) International Chem. Eng. Vol. 2. nº 3. pag. 419. Julio 1962.
104. Leva M., Weintraub M. y colab., U.S. Bureau Mines Bull. 504. pag. 78-79. (1951).
105. Leva M. "Fluidization". Cap. 4. pags. 103-110. McGraw Hill Co. New York 1959.
106. Leva M. "The use of gas-fluidized systems for blending particulate solids". Symposium on interaction between fluids and particles. pags. 143-151. Londres 1.962.
107. Hall C.C. y Crumley P., Jour. Appl. Chem. 2. Suppl. Issue I. S47-S-55. (1952).
108. Yagol y Steiner. Chem. Eng. Prog. 47, 429, (1951).
109. Osberg y Charlesworth. Chem. Eng. Prog. 47, 566. (1951).
110. Thomas y Grey. Brit. Chem. Eng. Marzo 1961. pag. 177.
111. Yagi S. y Kunii D. "Fluidized-solids reactors with continuous solids feed". Chem. Eng. Sci. 16, 364. Diciembre 1.961.

112. Botterill J.S.M. "Progress in fluidization". Brit. Chem. Eng. Vol. 8. nº 1. pag. 24. 1963.
113. Gendre R. "Preparation de l'hexafluorure de plutonium". CEA-2161. 1962.
114. Anderson J.S. Bull. Soc. Chem. 20. pag. 781. 1953.
115. Rodrigo Otero A. y Corella Tudanca J. "Cinética de reacciones sólido-gas en lecho fluidizado". Informe a la Sección de Plantas Piloto de la Junta de Energía Nuclear. 004/2/69.
116. Botterill J.S.M. y colab. "The mechanism of heat transfer to fluidised beds". Symposium on the interaction between fluids and particles". pag. 183. Londres 1962.
117. Lewis W.K., Gilliland E.R. y Gironard H. "Heat transfer and solids mixing in beds of fluidized solids". Chem. Eng. Prog. Symp. Series 38. Vol. 58. pag. 87. 1962.
118. Romero J.B., Johanson L. "Factors affecting fluidized bed quality". Chem. Eng. Prog. Symp. Series 38. Vol. 58. pag. 28. 1962.
119. Rowe P.N. "The effect of bubbles on gas solid contacting in fluidized beds". Chem. Eng. Prog. Symp. Series 38. Vol. 58. pag. 42. 1962.
120. Winter O. "Gas mixing in fluidized beds: model experiments for scaling-up purposes". Chem. Eng. Prog. Symp. Series 67. Vol. 62. pag. 1. 1966.
121. Trivedi R.C. y Rice W.J. "Effect of bed depth, air velocity and distributor on pressure drop in an air-fluidized bed". Chem. Eng. Prog. Symp. Series 67. Vol. 62. pag. 57. 1966.
122. Rodrigo Otero A. "Descripción del calcinador D-2 de lecho fluidizado", Informe a la Sección de Plantas Piloto de la Junta de Energía Nuclear. 004/8/68. Diciembre 1.968.
123. Rodrigo Otero, A., Chapela Lago E. y Sancho Rof J. "Dispositivo para la distribución del gas o líquido en una instalación de lecho fluidizado. Patente española nº 326.214. Noviembre 1.966.
124. Rodrigo Otero A. "Limpieza de filtros porosos en reactores de lecho fluidizado. Aplicación al calcinador de Planta Piloto". Informe a la Sección de Plantas Piloto de la Junta de Energía Nuclear 004/6/67. Diciembre 1.967.
125. Rodrigo Otero A., Chapela Lago E, Sancho Rof, J. "Sistema de eyectores para la limpieza de filtros". Patente española núm. 326.213. Noviembre 1.966.
126. Hernández B.R. "Métodos de análisis y de cálculo para determinar contenidos de  $UO_3$ ,  $UO_2$  y  $UF_4$  en la obtención de óxidos y tetrafluoruro de pureza nuclear". Informe a la Sección de Plantas Piloto de la Junta de Energía Nuclear 005/003/65. Diciembre 1.965.

127. Pedregal J.D., Aparicio A.E. "Fluoride-based Ceramics". Science of ceramics, Vol. 1. pag. 305. Academic Press-Londres 1961.
128. Leva M., "Fluidization". Cap. 3. pags. 60-75. McGraw Hill Co. New York 1959.
129. Rodrigo Otero A. "Propiedades fluidodinámicas del  $UO_3$  de calcinación". Informe a la Sección de Plantas Piloto de la Junta de Energía Nuclear 004/7/67.
130. Levenspiel O. "Chemical Reaction Engineering". Cap. 5. pag. 108. John Wiley and Sons. New York 1962.
131. Nicholson. "Solids blending in a fluidized bed". Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 62 (62). pag. 83, 1966.
132. Campbell. "Cause and cure of demixing in solid-solid mixing". Chem. Eng. Septiembre 12. pag. 179. 1966.
133. Capes. "Ore separation in a packed-fluidized bed". Ind. Eng. Chem. Process. Design and Develop. Julio 1966. pag. 330.
134. Oigenblika y col. "Influence of gas-distributing screen on heat transfer and mixing of solid-phase in fluidized-bed". Khim. Prom. (URSS) 44, pag. 615. 1968.